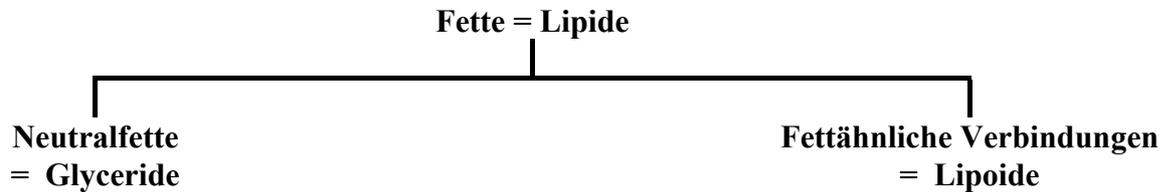


Naturstoffe
von Werner Schötschel

Inhaltsverzeichnis

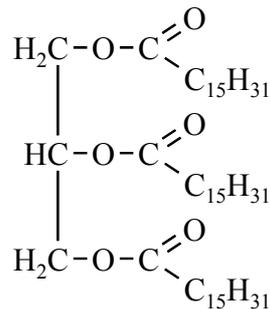
	<u>Seite</u>	
1	Fette und Lipide	1
2	Kohlenhydrate	2
	Monosaccharide	2
	Pentosen	3
	Hexosen (Glucose, Galactose, Fructose)	3
	Oligosaccharide (Saccharose)	9
	weitere Disaccharide (Maltose, Cellobiose, Lactose)	10
	Polysaccharide (Stärke, Glycogen, Cellulose)	11
3	Eiweißstoffe	14
	Proteide	19
Anhang 1	Fetthärtung	20
Anhang 2	Bedeutung von Aminosäuren für die Ernährung	21
Anhang 3	Dauerwellen	22
Anhang 4	Enzymatische Spaltung von Proteinen	23

1 Fette und Lipide



Alle Lipide sind - trotz oft sehr unterschiedlicher chemischer Struktur - in allen organischen Lösemitteln sehr gut löslich, in Wasser dagegen kaum oder nicht löslich (lipophil = hydrophob).

Neutralfette sind Ester des Propantriols mit langkettigen Monocarbonsäuren („Triglyceride“). Die „Fettsäuren“ besitzen meist 12 bis 20 Kohlenstoffatome und sind bei den natürlich vorkommenden Fettsäuren stets unverzweigt. Da sie im Organismus aus C₂-Einheiten aufgebaut werden, haben die natürlich vorkommenden Fettsäuren stets eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen.



Propantriyltrihexadecanoat
(„Glycerintripalmitat“)
(„Tripalmitin“)

Meist enthalten die Neutralfette verschiedene Fettsäuren („gemischte Glyceride“, im Gegensatz zu den „symmetrischen Glyceriden“).

Neutralfette, die bei Zimmertemperatur flüssig sind, nennt man (fette) Öle. Sie enthalten stets über zwei Drittel ein- oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren:

C ₁₇ H ₃₃ COOH	Ölsäure = 9-Octadecensäure (vor allem im Erdnuss-, Oliven- und Rapsöl)
C ₁₇ H ₃₁ COOH	Linolsäure = 9,12-Octadecadiensäure (vor allem im Leinöl)
C ₁₇ H ₂₉ COOH	Linolensäure = 9,12,15-Octadecatriensäure (vor allem im Leinöl)

Die mehrfach ungesättigten Fettsäuren sind für den Menschen unentbehrliche Nahrungsbestandteile und werden daher als essentielle Fettsäuren bezeichnet.

Fette werden beim Erwärmen mit Kalilauge oder Natronlauge hydrolytisch gespalten (Verseifung). Dabei entstehen neben dem wasserlöslichen Propantriol die ebenfalls gut in Wasser löslichen Alkalisalze der Fettsäuren, die als Seifen im engeren Sinn bezeichnet werden. (Im weiteren Sinn versteht man unter Seifen alle Salze der höheren Carbonsäuren.) Schmierseifen sind die Kaliumsalze, Kernseifen die Natriumsalze der Fettsäuren.

Zu den Lipoiden gehören verschiedene chemische Stoffklassen. Wichtige Vertreter sind z.B. das vor allem im Nervengewebe enthaltene Lecithin, die Carotinoide (z.B. β -Carotin = Provitamin A), das Vitamin D, das Nebennierenrindenhormon Cortison und die Sexualhormone (z.B. Testosteron, Follikelhormone = Östrogene, Gelbkörperhormone = Gestagene).

2 Kohlenhydrate

Kohlenhydrate sind von tierischen oder pflanzlichen Organismen gebildete Zucker bzw. zuckerartige Verbindungen. Bereits im 19. Jahrhundert ergaben Analysen für einige dieser Verbindungen die allgemeine Summenformel $C_n(H_2O)_n$. Auf Grund dieser Summenformel hielt man diese Verbindungen für Hydrate des Kohlenstoffs und bezeichnete sie als Kohlenhydrate. Wir wissen allerdings heute, dass diese Annahme nicht zutrifft. Dennoch wurde der Name „Kohlenhydrate“ für diese Verbindungsklasse beibehalten.

Manche Kohlenhydrate sind Makromoleküle, die aus einer großen Anzahl von Monomeren aufgebaut sind. Die Monomeren sind Einfachzucker = Monosaccharide. Bestehen zusammengesetzte Zucker aus 2 bis 8 Monosaccharidmolekülen, so spricht man von Oligosacchariden. Ein Spezialfall der Oligosaccharide sind die aus 2 Monosaccharidmolekülen aufgebauten Disaccharide. Zucker, deren Moleküle aus mehr als 8 Monomeren gebildet werden, nennt man Polysaccharide.

Monosaccharide

Monosaccharide sind in Wasser gut löslich. Sie sind leicht oxidierbar, wirken also reduzierend. Aus der allgemeinen Summenformel lässt sich ableiten, dass Monosaccharide eine größere Anzahl von Hydroxylgruppen enthalten müssen. Die Strukturaufklärung (Emil Fischer und Tollens) ergab dann auch, dass Monosaccharide Oxidationsprodukte von Polyalkoholen sind, und zwar entweder Polyhydroxyaldehyde (Aldosen) oder Polyhydroxyketone (Ketosen).

Die Monosaccharide werden außerdem noch nach der unterschiedlichen Anzahl der Kohlenstoffatome eingeteilt:

z.B. Triosen: Ketten mit 3 C-Atomen (z.B. Glycerinaldehyd = 2,3-Dihydroxypropanal)

Tetrosen: Ketten mit 4 C-Atomen

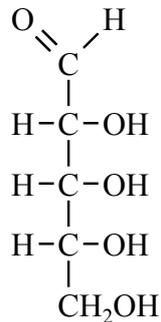
Pentosen: Ketten mit 5 C-Atomen

Hexosen: Ketten mit 6 C-Atomen

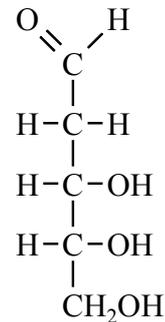
usw.

Pentosen

Von den Pentosen sind vor allem die Aldosen Ribose und Desoxyribose zu nennen:



D-(-)-Ribose



D-(-)-2-Desoxyribose

Anmerkung: Die Zuordnung eines Zuckers zur D- oder L-Reihe wird durch die Stellung des Substituenten an demjenigen asymmetrischen Kohlenstoffatom festgelegt, das von der nach oben gesetzten höchst oxidierten Gruppe (der Carbonylgruppe) am weitesten entfernt ist.

Ribose und Desoxyribose sind wichtige Bestandteile der Nucleinsäuren. Die Ribonucleinsäuren (RNS bzw. engl. RNA) sind bei der Eiweißsynthese an den Ribosomen der Zelle beteiligt, die Desoxyribonucleinsäuren (DNS oder engl. DNA) sind die stofflichen Träger der Erbsubstanz aller Lebewesen.

Außer der Desoxyribose gibt es noch andere natürliche Monosaccharide, in denen eine oder mehrere Hydroxylgruppen durch Wasserstoffatome ersetzt sind. Diese Verbindungen besitzen daher nicht die allgemeine Formel der Kohlenhydrate $C_n(H_2O)_n$.

Hexosen

Von den Hexosen sind vor allem die Glucose, die Galactose und die Fructose zu nennen. Glucose (gleukos, gr. = Most, süßer Wein) oder Traubenzucker findet sich vor allem in süßen Früchten, im Honig und in geringer Menge im Blut der Wirbeltiere (Mensch: 65 bis 100 mg Glucose in 100 ml Blutplasma).

- Wird Glucose vollständig reduziert, so entsteht n-Hexan.
- Glucose reduziert Fehling-Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung, ist also eine Aldose.
- Die vielen Hydroxylgruppen im Glucosemolekül bewirken ein extrem lipophobes Verhalten (Unlöslichkeit in Benzin) und eine gute Wasserlöslichkeit. Bei 15 °C lösen sich in 100 g Wasser 81,7 g wasserfreie bzw. 87,8 g wasserhaltige Glucose, denn Glucose kristallisiert unter Bindung von Kristallwasser: $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$.
- Die Hydroxylgruppen können nicht nur mit Wassermolekülen, sondern auch mit den Hydroxylgruppen anderer Glucosemoleküle Wasserstoffbrücken bilden. Durch diese Wasserstoffbrücken besitzt die Glucose eine relativ große Härte. Glucose zersetzt sich, bevor die Siedetemperatur erreicht wird, d.h. die zwischenmolekularen Kräfte sind größer als die Bindungskräfte zwischen den Atomen innerhalb des Moleküls.

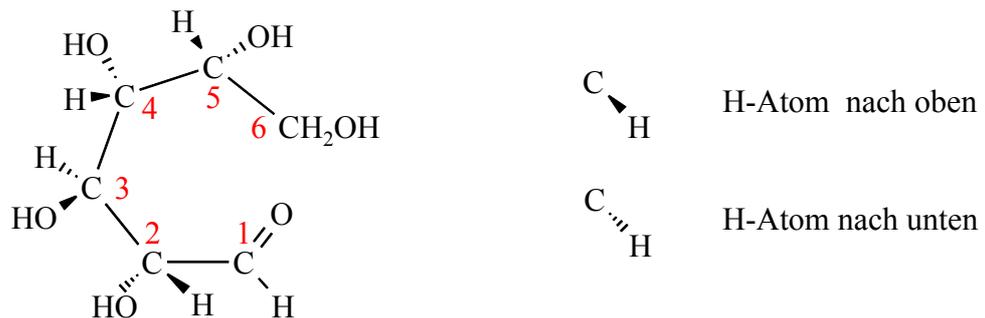
Aufgrund der erwähnten Eigenschaften der Glucose

- 6 Kohlenstoffatome bilden eine unverzweigte Kette
- das Molekül enthält eine Aldehydgruppe
- das Molekül enthält mehrere Hydroxylgruppen (und zwar 5, denn zur vollständigen Veresterung von 1 Mol Glucose sind z.B. 5 Mol Ethansäure erforderlich)

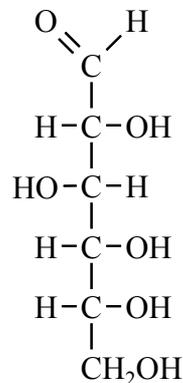
lässt sich für das Glucosemolekül folgende Halbstrukturformel aufstellen:



Wird nacheinander für alle 4 asymmetrischen Kohlenstoffatome die Konfiguration ermittelt, so ergibt die Konfigurationsaufklärung folgende räumliche Formel:



Schreibt man die Aldehydgruppe nach oben und streckt in Gedanken die sichelförmige Kette der Kohlenstoffatome in eine Gerade, so erhält man bei Projektion des Molekülbildes auf eine Ebene die Formel in der üblichen Fischer-Projektion:

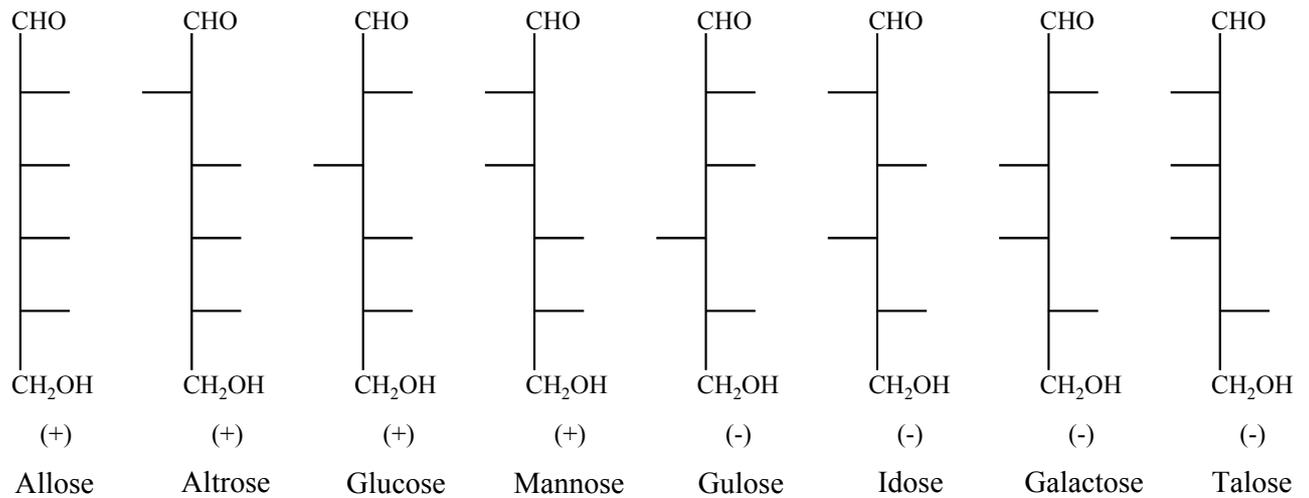


D-(+)-Glucose

Hierbei ist stets zu beachten, dass die Fischer-Projektion nicht die Projektion einer normalen „Zick-Zack-Kette“ von Kohlenstoffatomen ist, sondern eine nach bestimmten Regeln geschriebene Formel, die es erlaubt, trotz der freien Drehbarkeit um die C-C-Bindungen die Konfigurationen aller asymmetrischen C-Atome eindeutig zu beschreiben.

In der Natur kommt ausschließlich die D-(+)-Glucose vor. Aber auch die L-(-)-Glucose, die zur D-(+)-Glucose enantiomer ist, wurde synthetisch hergestellt.

Konfigurationen der D-Aldohexosen

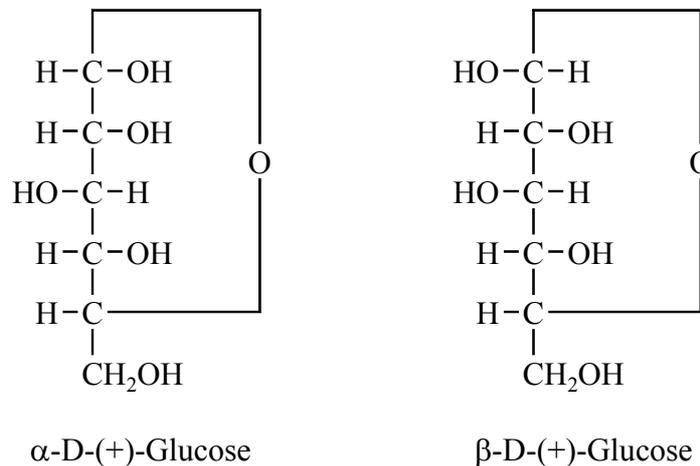


(Merkspruch: Alle alten Glucken-Männer gurren idiotisch galante Takte.)

In der Natur kommen vor: Glucose, Mannose, Galactose und Talose.

Zu jeder D-Aldose gibt es die entsprechende enantiomere L-Aldose, d.h. bei den Aldohexosen gibt es 16 Stereoisomere (8 Enantiomerenpaare).

Glucose zeigt nicht alle für Aldehyde typischen Reaktionen. So werden z.B. Hydrogensulfitionen nicht addiert, und mit Schiff-Reagenz tritt erst beim Erwärmen Rotfärbung ein. Die Carbonylgruppe der Glucose ist also in ihrer Reaktionsfähigkeit blockiert. Die Ursache hierfür ist eine innermolekulare Halbacetalbildung, d.h. die innermolekulare Addition einer Hydroxylgruppe an die Carbonylgruppe, wobei eine Sauerstoffbrücke entsteht. Hierbei wird das C-Atom 1 asymmetrisch:

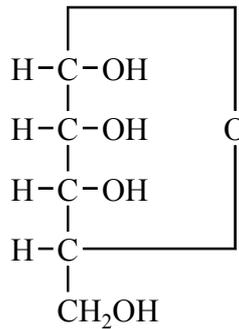


Projektionsformeln nach Emil Fischer
(auch Tollens-Ringformeln genannt)
für die Cycloform = Lactolform der D-Glucose

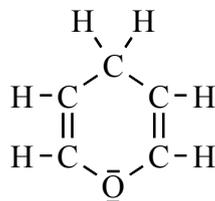
α-D-Glucose und β-D-Glucose sind diastereomer. Die diastereomeren α- und β-Formen der Monosaccharide bezeichnet man als Anomere.

(Bei den L-Zuckern schreibt man die Hydroxylgruppe am C-Atom 1 für die α-Form auf die linke, für die β-Form auf die rechte Seite!)

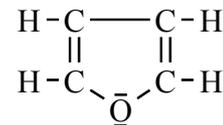
Entsprechend gilt für die Halbacetalform der Ribose:



Zucker, die eine heterocyclische Sechsringstruktur ausbilden, bezeichnet man als Pyranosen (vergl. Pyran!). Zucker, die eine heterocyclische Fünfringstruktur ausbilden, bezeichnet man als Furanosen (vergl. Furan!).



Pyran

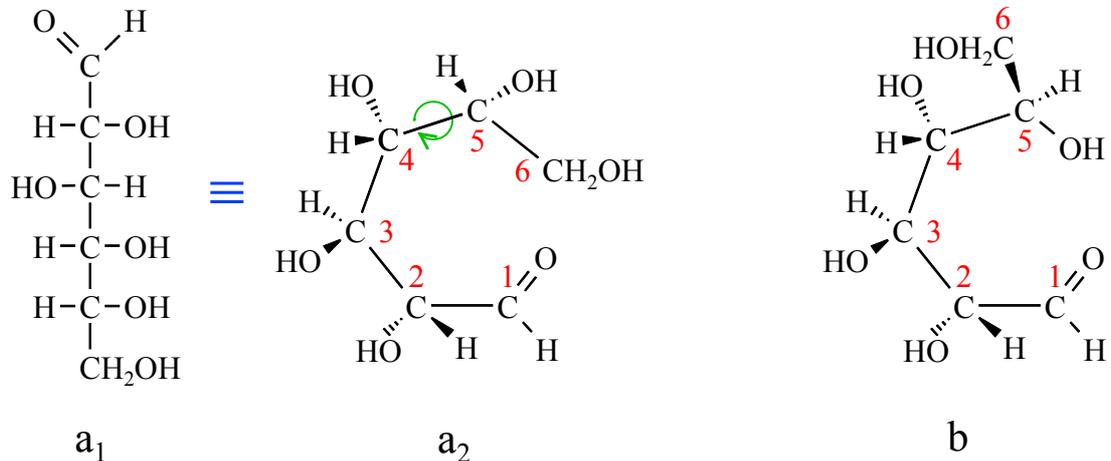


Furan

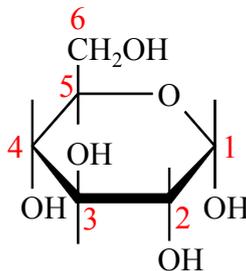
Hinweis: Unter der spezifischen Drehung $[\alpha]$ eines Stoffes versteht man das Hundertfache der Drehung, die bei Verwendung einer 10 cm langen Polarisationsröhre durch 1 g des betreffenden Stoffes in 100 ml Lösung hervorgerufen wird (bei 20 °C und unter Verwendung von gelbem Natriumlicht der Spektrallinie D).

Löst man Glucose in Wasser, so ergibt sich eine spezifische Drehung von + 112 °: α -D-(+)-Glucose. Diese Drehung wird immer kleiner und sinkt nach einigen Stunden bis auf + 52 °. - Lässt man Glucose aus einer konzentrierten wässrigen Lösung bei über 100 °C auskristallisieren und löst die Kristalle wieder in Wasser, so misst man eine spezifische Drehung von + 19 °: β -D-(+)-Glucose. Diese Drehung wird immer größer und erreicht nach einigen Stunden ebenfalls + 52 °. Die Erscheinung, dass die Lösung einer optisch aktiven Substanz ihren Drehwinkel ändert, wobei sich allmählich ein Gleichgewichtszustand einstellt, bezeichnet man als Mutarotation. Die Mutarotation der Glucose findet dadurch ihre Erklärung, dass die α - und die β -Form der Glucose über den offenkettigen Zustand (aldehydo-Form oder al-Form) ineinander umgewandelt werden können. In wässriger Lösung bildet sich dann ein Gleichgewichtszustand aus, in dem die β -Form der Glucose überwiegt.

Die Fischer-Projektion gibt zwar die strukturellen Beziehungen zwischen der offenkettigen Form und der Ringform am besten wieder, wird aber den sterischen Verhältnissen in keiner Weise gerecht. In dieser Hinsicht sind die Projektionsformeln von Haworth wesentlich besser geeignet. Zur Überführung von der Fischer- in die Haworth-Projektion muss die Hydroxylgruppe am C-Atom 5 durch eine Drehung von 120° um die Achse zwischen den C-Atomen 4 und 5 für den Ringschluss mit der Carbonylgruppe räumlich richtig orientiert werden:

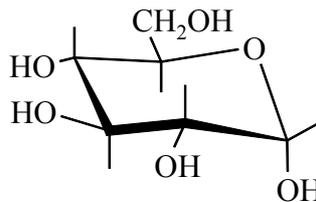


Durch den Ringschluss ergibt sich dann folgende Haworth-Formel für die α -D-(+)-Glucose:



In den Haworth-Formeln werden die Ringkohlenstoffatome und die an diesen stehenden Wasserstoffatome weggelassen. Die Hydroxylgruppe am C-Atom 1 wird bei den D-Zuckern für die α -Form nach unten, für die β -Form nach oben geschrieben (bei den L-Zuckern umgekehrt).

Eine noch größere Wirklichkeitstreue als die Haworth-Formeln bieten die Konformationsformeln, die die räumliche Anordnung der verschiedenen Atome am klarsten zum Ausdruck bringen:



α -D-(+)-Glucose
(dargestellt ist die stabilere Sesselform)

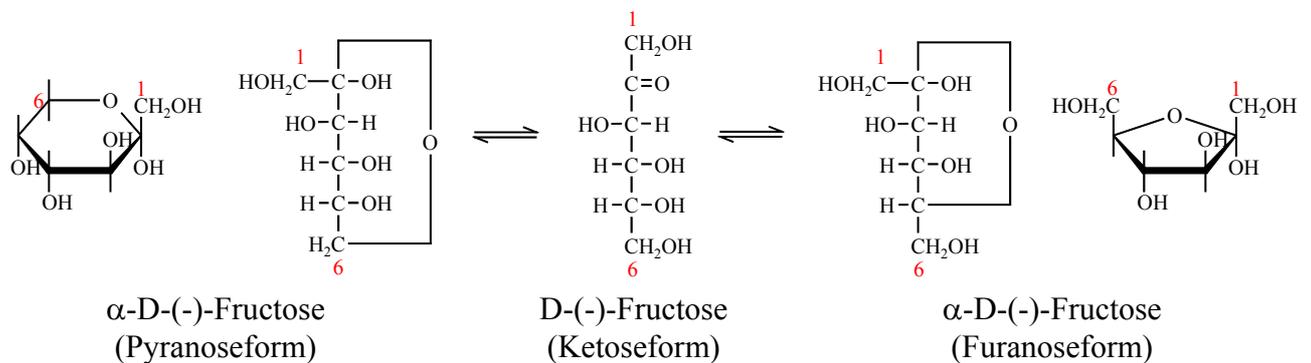
Aufgaben:

- 1.) Schreiben Sie die Haworth-Formel für die β -D-2-Desoxyribose.
- 2.) Die Talose unterscheidet sich von der Glucose durch die Konfigurationen an den C-Atomen 2 und 4. Schreiben Sie die Haworth-Formel für die α -L-Talopyranose.

Die D-(+)-Galactose ist Bestandteil des Disaccharids Lactose (Milchzucker). Sie unterscheidet sich in ihrem Bau von der D-Glucose nur durch die Konfiguration am C-Atom 4. (Bei der Galactosämie, einem erblichen Enzymdefekt, kann Galactose nicht abgebaut werden und reichert sich im Gewebe und im Blut an, sodass es bereits nach den ersten Lebenstagen zu toxischen Erscheinungen kommt. Bei der Ernährung des Säuglings müssen dann Galactose und Lactose streng vermieden werden. Man verwendet eine milchfreie Säuglingsnahrung aus Sojamehl, Olivenöl und Reismehl.)

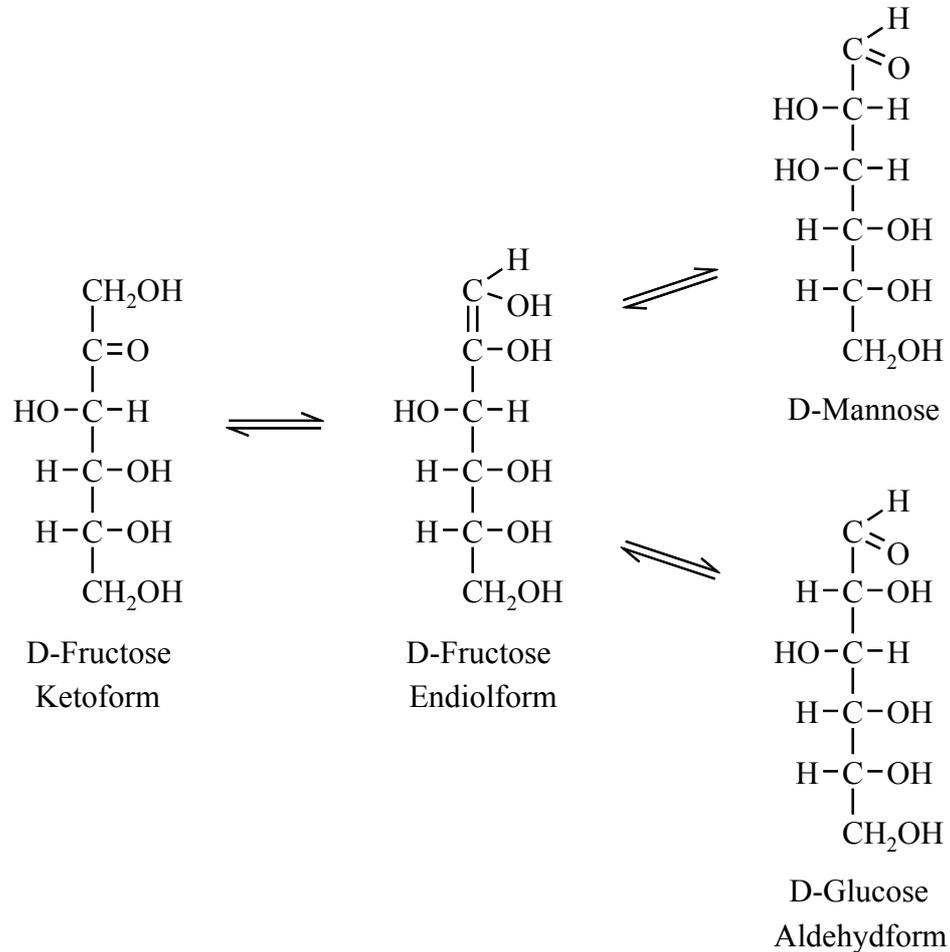
Die D-(-)-Fructose (Fructozucker) kommt in freier Form in süßen Früchten, im Pollen einiger Pflanzen und im Honig vor. Die Fructose ist außerdem Bestandteil des Disaccharids Saccharose. Fructose hat eine stärkere Süßkraft als Saccharose und wird daher oft zum Süßen von Lebensmitteln und Arzneistoffen verwandt.

Fructose ist eine Ketose. In kristalliner Form bildet das Fructosemolekül einen heterocyclischen Sechsring (Pyranose: Ringschluss zwischen den C-Atomen 2 und 6), in Verbindungen bildet Fructose meist einen heterocyclischen Fünfring (Furanose: Ringschluss zwischen den C-Atomen 2 und 5). In wässriger Lösung besteht wahrscheinlich ein Gleichgewicht zwischen pyranoider und furanoider Form.



Überraschenderweise vermag Fructose - eine Ketose! - im Gegensatz zu den Ketonen Fehling-Lösung zu reduzieren. Erhitzt man einige Milliliter verdünnte Fructoselösung kurze Zeit mit einigen Tropfen konzentrierter Natronlauge, so kann man nach dem Abkühlen mit Glucose-Teststreifen Glucose nachweisen.

Die Umwandlung von Fructose in Glucose in alkalischem Milieu kann durch die Keto-Enol-Tautomerie erklärt werden:



OH-Ionen erleichtern die Protonenwanderung; sie wirken als „Zwischenträger“. - Im Gleichgewicht, das sich nach einigen Tagen einstellt, überwiegt die D-Glucose.

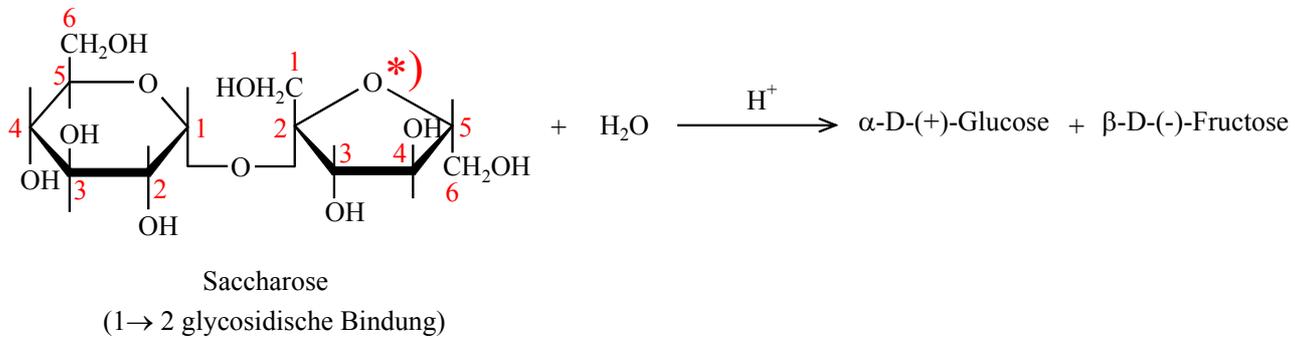
[Die Reduktion von Fehling-Lösung durch Fructose ist allerdings nicht nur darauf zurückzuführen, dass die Ketose in eine Aldose umgewandelt wird, sondern durch die Reaktion des Zuckers mit Laugen - z.B. in der Fehling-Lösung - entstehen auch Abbauprodukte mit reduzierenden Eigenschaften!]

Oligosaccharide

Die wichtigsten Oligosaccharide sind die Disaccharide, die aus 2 Molekülen gleich- oder verschiedenartiger Monosaccharide zusammengesetzt sind.

In den Ringstrukturen liegen die Monosaccharide als Halbacetale vor. Diese können mit einem Alkohol zu einem Vollacetal reagieren: Bildung von Glycosiden. Bildet ein Monosaccharidmolekül mit einer alkoholischen Gruppe eines zweiten Monosaccharidmoleküls ein Vollacetal, so entsteht ein Disaccharid (Kondensation unter Austritt eines Moleküls H₂O; Etherbildung).

Saccharose = Rohrzucker (Summenformel: $C_{12}H_{22}O_{11}$) findet sich vor allem im Zuckerrohr, in der Zuckerrübe und in vielen Früchten. In wässriger Lösung dreht Saccharose die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Spaltet man Saccharose durch Säurehydrolyse, so zeigt die entstehende Lösung Linksdrehung. Diese Erscheinung nennt man Inversion, das entstehende Monosaccharidge-misch Invertzucker. Bienenhonig enthält einen hohen Anteil Invertzucker; Kunsthonig ist industriell hergestellter Invertzucker.



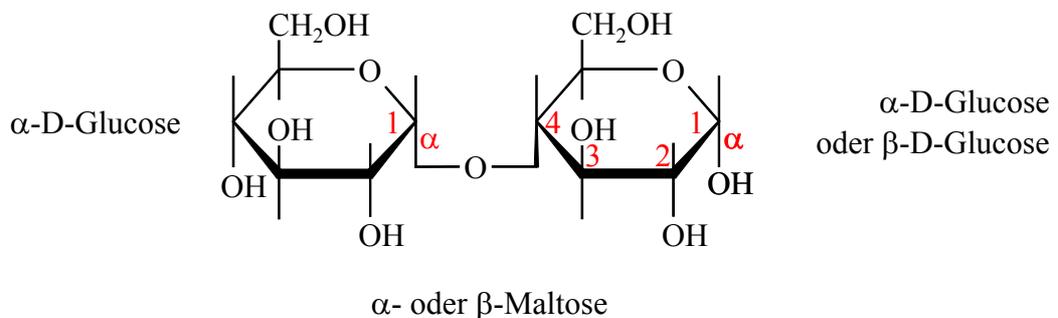
[^x] Die β -D-Fructofuranose ist um eine Achse, die durch das O-Atom und die Mitte der Bindung zwischen dem dritten und vierten C-Atom verläuft, um 180° gedreht.]

[Das aus Bäckerhefe gewonnene Enzym Invertase wandelt Saccharose in Invertzucker um, der hygroskopisch ist, sodass ein Austrocknen invertzuckerhaltiger Lebensmittel verhindert wird. So wird z.B. bei der Herstellung von Marzipan (oder „Persipan“: Verwendung von geschälten Aprikosen- oder Pfirsichkernen statt süßer Mandeln) durch Zusatz von 1 bis 2 g Invertase pro kg Marzipan erreicht, dass das Marzipan auch bei längerer Lagerung weich und saftig bleibt, da eine langsame Umwandlung von Saccharose in Invertzucker erfolgt.]

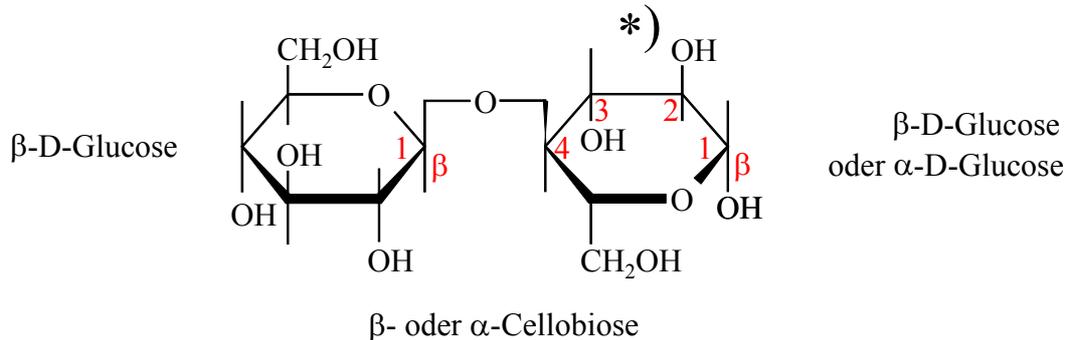
Saccharose wirkt nicht reduzierend. [Ein Disaccharid hat reduzierende Wirkung, wenn an der gebundenen Aldose die OH-Gruppe am C-Atom 1 vorhanden ist, denn dann kann sich in einer Gleichgewichtsreaktion unter Öffnung des Ringes die reduzierend wirkende Aldehydgruppe der geradket-tigen Formel bilden!]

weitere Disaccharide:

Maltose = Malzzucker: tritt im keimenden Samen als Abbauprodukt der gespeicherten Stärke auf und kommt daher vor allem im Malz vor; besteht aus 2 Molekülen D-Glucose; 1→4 glycosidische Bindung; α -Glycosid

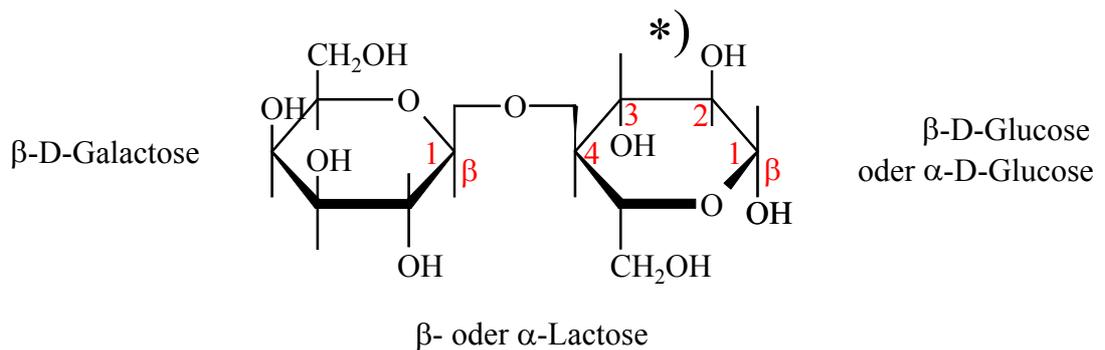


Cellobiose: Abbauprodukt der Cellulose; besteht aus 2 Molekülen D-Glucose; 1→4 glycosidische Bindung; β-Glycosid



[*] 180 ° gedreht um die Achse, die durch das 1. und 4. C-Atom verläuft]

Lactose = Milchzucker: in der Milch der Säugetiere enthalten: schmeckt kaum süß; wirkt stark reduzierend; besteht aus 1 Molekül D-Glucose und 1 Molekül D-Galactose; β-Glycosid; glycosidische Bindung zwischen dem C-Atom 1 der β-D-Galactose und dem C-Atom 4 der D-Glucose



[*] 180 ° gedreht um die Achse, die durch das 1. und 4. C-Atom verläuft]

Da im Maltose-, Cellobiose- und Lactose-Molekül die glycosidische Bindung vom C-Atom 1 zum C-Atom 4 verläuft, zeigen diese Disaccharide die von der Glucose bekannten Eigenschaften: Sie reduzieren Fehling-Lösung, treten in α- und β-Form auf und zeigen Mutarotation.

Polysaccharide

Bei den natürlichen Vertretern der Polysaccharide sind 100 bis 100.000 Monosaccharidmoleküle durch glycosidische Bindungen verknüpft.

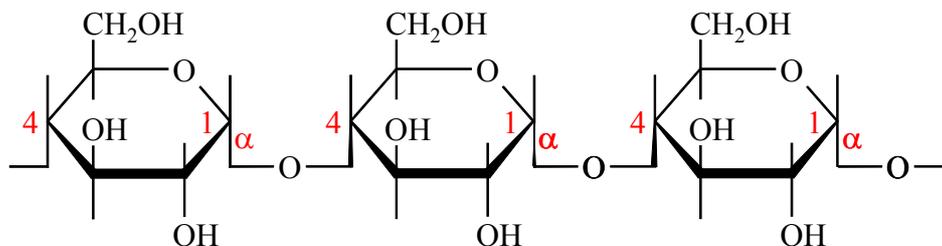
Stärke (Amylum) ist der wichtigste Reservestoff der grünen Pflanzen und wird in den Leukoplasten der Zellen abgelagert. Besonders stärkereich sind z.B. Getreidekörner, Erbsen, Kartoffeln und Rüben. Die meisten Tiere - aber auch einige Pilze und Bakterien - speichern Glucose in Form von Glycogen („tierische Stärke“), bei Säugetieren vor allem in den Muskeln und in der Leber.

Stärkekörner sind hauptsächlich aus 2 Substanzen aufgebaut: Amylose und Amylopektin.

Amylose: etwa 20 %; Inneres der Stärkekörner; in heißem Wasser kolloid löslich; tiefe Blaufärbung mit Iod-Kaliumiodid-Lösung; aus 250 bis 500 Monosaccharidbausteinen aufgebaut; Monomere sind α -Glucose-Moleküle, die alle 1 \rightarrow 4 glycosidisch gebunden sind; das Makromolekül besitzt eine Spiralform (Helix), wobei eine Windung nach jeweils 6 Glucoseeinheiten abgeschlossen ist; in dem von Glucosemolekülen umschlossenen tunnelförmigen Raum können Iodmoleküle eingelagert werden („Einschlussverbindung“).

Amylopektin: etwa 80 %; Hüllsubstanz der Stärkekörner; auch in heißem Wasser unlöslich; rote bis violette Färbung mit Iod-Kaliumiodid-Lösung; aus über 2000 Monosaccharidbausteinen aufgebaut; Monomere sind α -Glucose-Moleküle; durchschnittlich tritt nach jeweils 25 1 \rightarrow 4 glycosidisch verbundenen Glucosemolekülen zusätzlich eine 1 \rightarrow 6 glycosidische Bindung ein [besser würde man von einer 6 \rightarrow 1 glycosidischen Bindung sprechen!], was zur Ausbildung von Kettenverzweigungen führt.

Ausschnitt aus einem Stärkemolekül:



Stärke (1 \rightarrow 4 α -glycosidische Bindung)

[Beim unvollständigen Abbau von Amylose und Amylopektin (z.B. beim Anbräunen von Mehl oder beim Einspeicheln eines Stärkebreis) entsteht ein Gemisch von Molekülen unterschiedlicher Kettenlänge: Dextrine.]

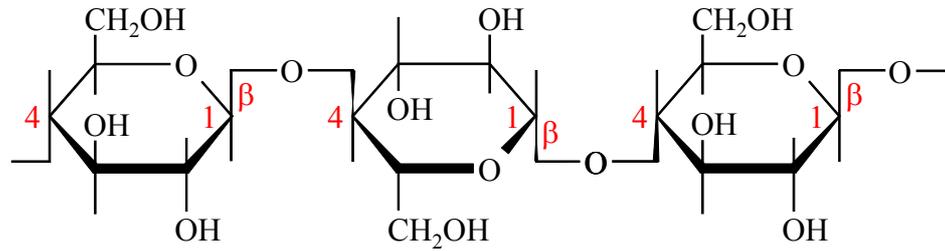
Glycogen ist noch stärker verzweigt als Amylopektin, und zwar erfolgt eine Verzweigung im Durchschnitt nach 10 bis 14 Glucoseeinheiten.

Muskelglycogen: aus ca. 6.000 Monosaccharidmolekülen aufgebaut

Leberglycogen: aus ca. 100.000 Monosaccharidmolekülen aufgebaut

Cellulose ist der wichtigste Gerüstbaustoff pflanzlicher Zellwände und Hauptbestandteil des Holzes. Aus Holz wird technisch Cellulose („Zellstoff“) durch verschiedene Aufschlussverfahren gewonnen und zur Herstellung von Papier, halbsynthetischen Fasern (z.B. Reyon = Viscoseseide; „Acetatseide“; Zellwolle) und Schießbaumwolle („Nitrocellulose“ = Trisalpetersäureester der Cellulose) verwandt. In der Cellulose sind β -D-Glucose-Moleküle 1 \rightarrow 4 glycosidisch verbunden, wobei die Glucoseringe jeweils um 180° gegeneinander verdreht sind. Bis zu 14.000 β -Glucose-Moleküle bilden einen geradkettigen Makromolekülfaden von etwa 7 μ m Kettenlänge. Nebeneinanderliegende Ketten können Wasserstoffbrücken bilden, sodass kristallgitterartig geordnete Bereiche entstehen, die Micellen, die mit ungeordneten Bereichen abwechseln.

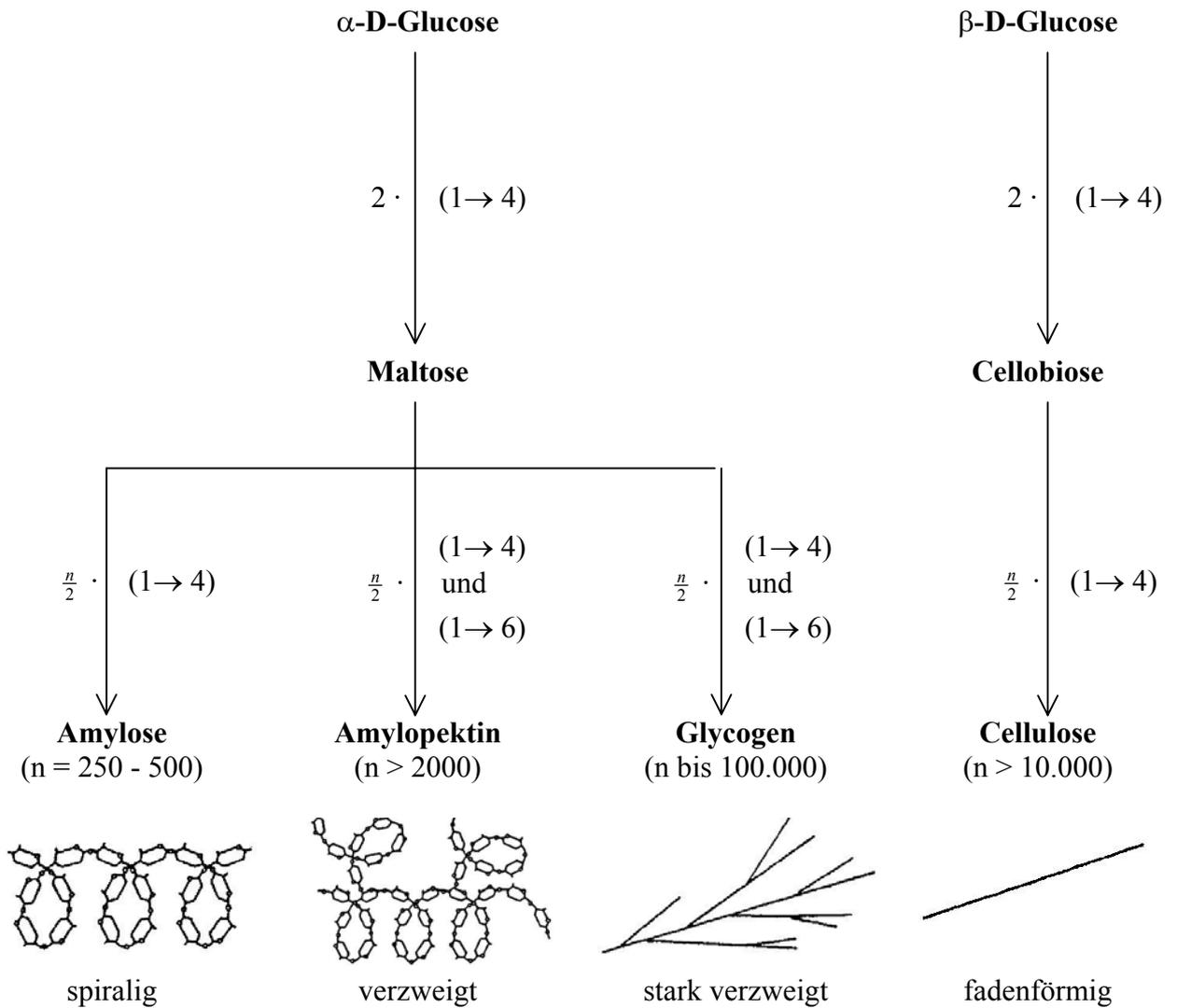
Ausschnitt aus einem Cellulosemolekül:



Cellulose (1→4 β-glycosidische Bindung)

[Ähnlich gebaut wie Cellulose ist das stickstoffhaltige Chitin, das z.B. in den Außenskeletten der Gliederfüßer und in den Zellwänden von Pilzen vorkommt.]

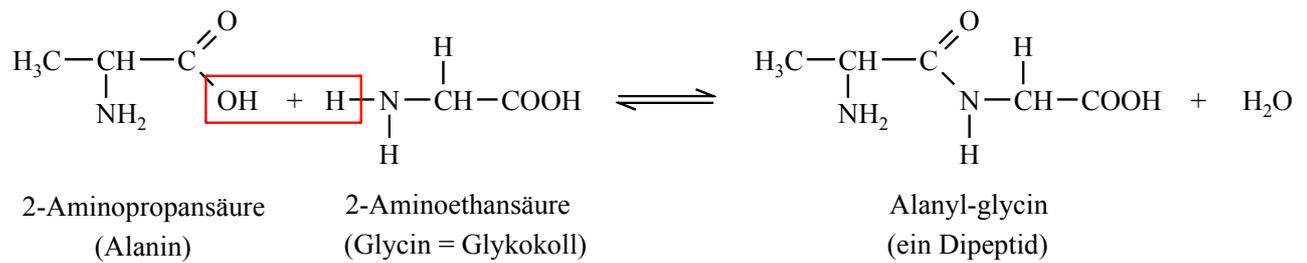
Vergleich der wichtigsten Polysaccharide:



3 Eiweißstoffe

Unter den Naturstoffen sind die Eiweißstoffe als Bau- und Wirkstoffe in tierischen und pflanzlichen Zellen von besonderer Bedeutung. Viele Eiweißstoffe gleichen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften dem Eiklar des Hühnereies, was der Stoffklasse den Namen „Eiweiße“ gegeben hat.

Die meisten Eiweißstoffe sind Makromoleküle aus Aminosäuren. Wird die Carboxylgruppe einer Aminosäure mit der Aminogruppe einer zweiten Aminosäure unter Abspaltung von Wasser verbunden, so bezeichnet man die durch diese Kondensation geknüpfte Säureamidbindung als Peptidbindung und die entstehende Verbindung als Dipeptid.



Die vier Atome der Peptidbindung $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$ liegen in einer Ebene.

Die Kondensationsprodukte aus 2 bis 9 Aminosäuren werden als Oligopeptide bezeichnet, diejenigen aus 10 bis 100 Aminosäuren als Polypeptide. Diese leiten über zu den Makropeptiden, die aus über 100 Aminosäuren aufgebaut sind und auch Proteine genannt werden. Proteine sind also wie die Cellulose und die Stärke makromolekulare Naturstoffe. Ihre Molekülmassen liegen zwischen 10.000 u und einigen Millionen u. Ihr Name deutet auf ihre große Bedeutung für den lebenden Organismus hin (protos, gr. = ursprünglich, zuerst).

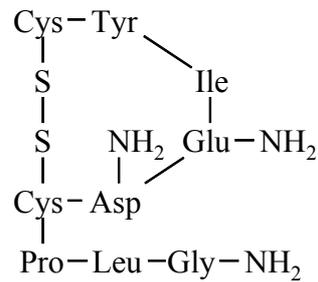
[Bei einer Kettenlänge von 100 Aminosäuren können aus 20 verschiedenen Aminosäuren $20^{100} \approx 10^{130}$ verschiedene Sequenzen aufgebaut werden - mehr, als man im ganzen Weltall unterbringen könnte, selbst wenn man nur 1 Molekül von jeder Sorte nähme.]

Pflanzen können Eiweißstoffe aus anorganischen Verbindungen herstellen und speichern sie zu meist als Reservestoffe in ihren Samen (Sojabohnen 56 %; Getreidekörner 10 %). Mensch und Tier müssen Proteine durch pflanzliche oder tierische Nahrung aufnehmen und sie in körpereigene Bau- oder Wirkstoffe umwandeln. Nur selten - z.B. in Hungerzeiten oder bei Tieren, die sich nur von Fleisch ernähren - werden Proteine zur Energiegewinnung genutzt.

Nomenklatur der Peptide

In einer vereinfachten Formelschreibweise verwendet man die internationalen Abkürzungen der Aminosäuren, die in der Regel aus den ersten drei Buchstaben des Namens der betreffenden Aminosäure gebildet sind: Ala = Alanin; Asp = Asparaginsäure; Cys = Cystein; Glu = Glutaminsäure; Gly = Glycin; Ile = Isoleucin; Leu = Leucin; Phe = Phenylalanin; Pro = Prolin; Trp = Tryptophan; Tyr = Tyrosin; Val = Valin usw. Gesondert angegeben werden die Disulfidbrücken und die zweiten Aminogruppen von basischen Aminosäuren bzw. von Säureamiden. Man ordnet die Kette so an,

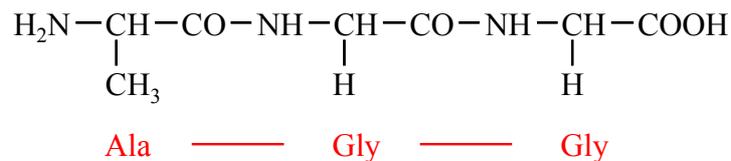
dass man stets mit der Aminosäure beginnt, die die freie Aminogruppe besitzt. Alle weiteren Aminosäuren werden nach rechts hinzugefügt.



Oxytocin

Das Oxytocin (okys, gr. = schnell; tokos, gr. = Geburt) ist ein Hormon des Hypophysenhinterlappens und bewirkt die Kontraktion der Gebärmuttermuskulatur. - Aus 51 Aminosäuremolekülen besteht das in den Langerhans-Inseln der Bauchspeicheldrüse gebildete Hormon Insulin, das den Blutzuckergehalt senkt.

Der Name des Peptids wird gebildet, indem die Aminosäure, deren Carboxylgruppe in Reaktion tritt, die Endung -yl erhält.



Alanyl-glycyl-glycin

Struktur der Peptide bzw. Proteine

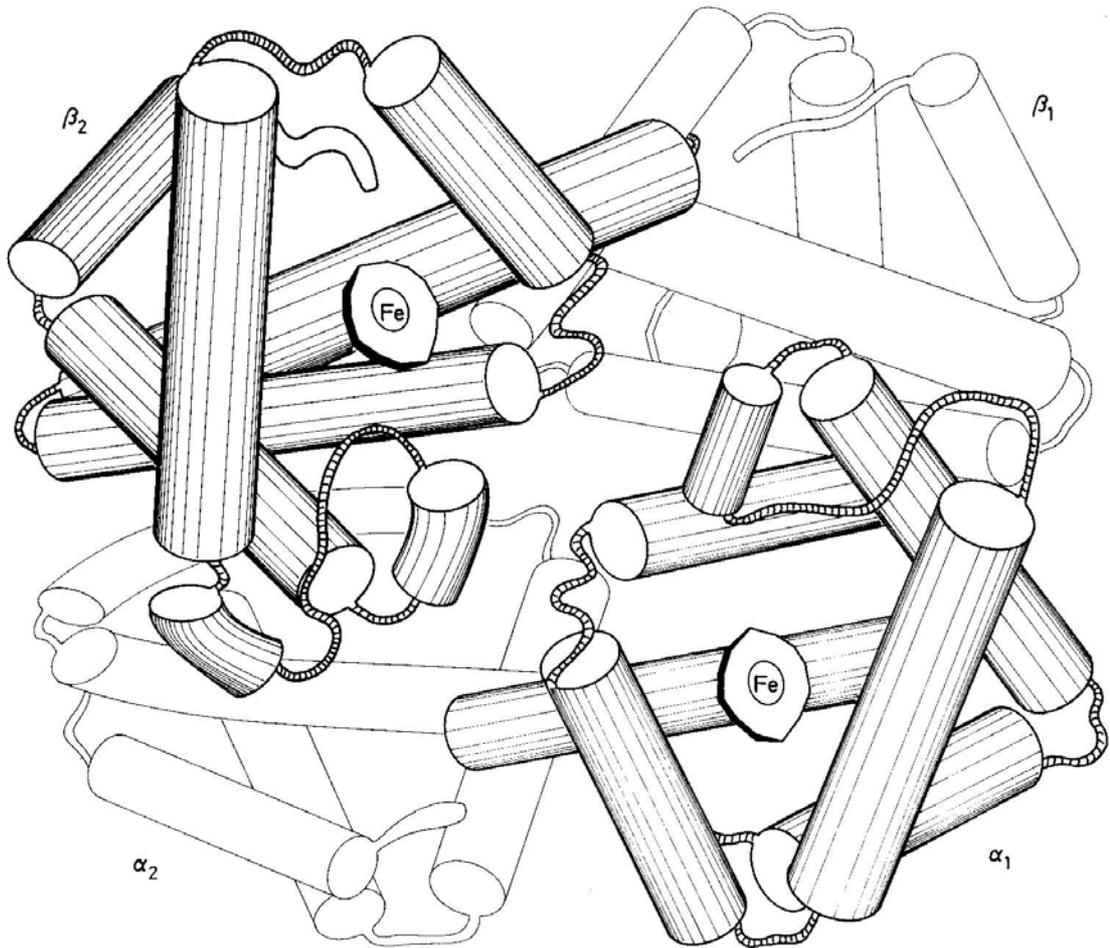
Die Reihenfolge der Aminosäuren in einer Peptidkette bezeichnet man als Aminosäuresequenz oder Primärstruktur eines Peptids bzw. eines Proteins. Zur Strukturaufklärung verwendet man heute vor allem den enzymatischen Abbau mit Hilfe von Proteasen, die auch bei der Eiweißverdauung im lebenden Organismus beteiligt sind. Man unterscheidet **Endopeptidasen** (z.B. Pepsin und Trypsin), die Peptidbindungen im Innern der Aminosäureketten spalten, **Exopeptidasen**, die von der Aminosäurekette einzelne endständige Aminosäuren abtrennen, und **Dipeptidasen**, die Dipeptide in die beiden Aminosäuren zerlegen.

Durch Röntgenstrukturuntersuchungen ließ sich die räumliche Anordnung der Aminosäuren in Proteinen aufklären. Unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken (zwischen dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe einer Peptidbindung und dem Stickstoffatom der NH-Gruppe einer anderen Peptidbindung) kommt es zu charakteristischen räumlichen Strukturen, nämlich

- durch innermolekulare Wasserstoffbrücken zur Schraubenstruktur = Helixstruktur;
- durch zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken zur flachen Faltblattstruktur. (Aus sterischen Gründen kommt es nicht zu einer Blattstruktur, da die Faltblattstruktur den Seitenketten der Aminosäuren mehr Raum lässt.)

Diese räumliche Anordnung der Peptidketten nennt man die Sekundärstruktur der Eiweißstoffe. Ob beim Aufbau einer Peptidkette Schrauben- oder Faltblattstruktur entsteht, hängt nur von der Art der beteiligten Aminosäuren ab, d.h. von der Primärstruktur des Proteins.

Ist ein Proteinmolekül aus mehreren, nicht durch Peptidbindungen miteinander verbundenen Peptidketten aufgebaut, so bezeichnet man die räumliche Anordnung der einzelnen Ketten als Quartärstruktur. So besteht z.B. das **Hämoglobinmolekül** aus 4 Makropeptidketten, von denen zwei aus je 141, die beiden anderen aus je 146 Aminosäuremolekülen aufgebaut sind.



Raummodell des Hämoglobins

Jede der vier Makropeptidketten ist mit einer Farbstoffgruppe, dem eisenhaltigen Häm, verbunden (in der Zeichnung durch die achteckigen Scheiben dargestellt).

(Beim Menschen macht das Hämoglobin rund 34 % der Gesamtmasse der Roten Blutkörperchen = Erythrocyten aus. Normalerweise sind in 100 ml Blut 16 mg Hämoglobin enthalten. Der Sauerstoff wird in der Lunge in molekularer Form an das Hämoglobin gebunden und in den Geweben, in denen ein geringerer Sauerstoffpartialdruck herrscht, wieder abgegeben.)

Einteilung der Proteine

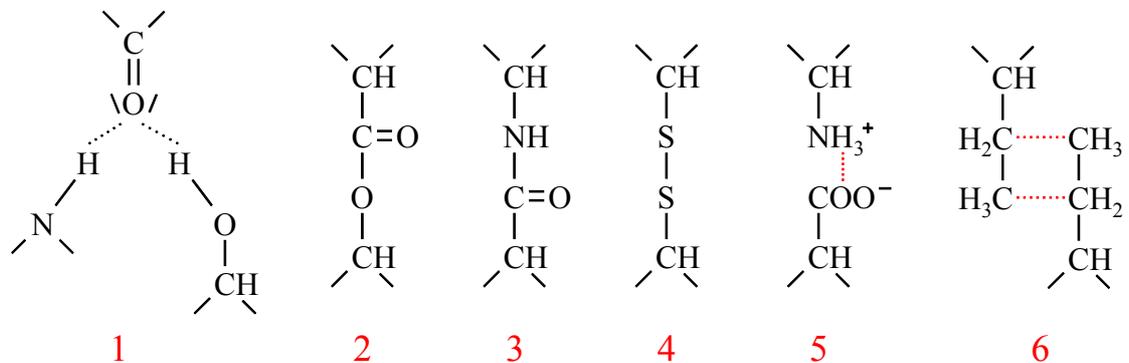
a) Faserproteine = Skleroproteine

- Helixstruktur (z.B. Keratine in Haaren und Nägeln, Fibrinogen im Blutserum, Myosin in den Muskelfasern)
- Tripelhelixstruktur, d.h. 3 verdrehte Helices (z.B. Kollagene als Hauptbestandteile des Bindegewebes, der Sehnen und Bänder und des Knochenknorpels)
- Faltblattstruktur (z.B. Fibroin in der Seide)

b) Globuläre Proteine - Sphäroproteine

- überwiegend Helixstruktur (z.B. Myoglobin zur Sauerstoffbindung in der Muskulatur)
- überwiegend Faltblattstruktur (z.B. Immunglobuline, die Antikörper im Blutplasma)
- Helix- und Faltblattstruktur (z.B. Lysozym, ein Schleimsubstanzen auflösendes Enzym)
- Helix- und Faltblattstruktur regelmäßig abwechselnd (z.B. die als Dehydrogenasen bezeichneten Enzyme)

Die räumliche Anordnung der verschiedenen Abschnitte einer Peptidkette wird außer durch die besonders häufige Wasserstoffbrückenbindung auch durch andere Bindungen festgelegt:



- 1 Wasserstoffbrückenbindung (zwischen 2 Peptidgruppen oder zwischen einer Peptidgruppe und der polaren Gruppe einer Seitenkette oder zwischen polaren Gruppen von Seitenketten)
- 2 Esterbindung
- 3 Säureamidbindung
- 4 Disulfidbindung
- 5 Ionenbindung
- 6 Bindung durch Van-der-Waals-Kräfte
- } Atombindung

Anmerkung:

Disulfidbindungen können durch Reduktionsmittel gelöst und durch Oxidationsmittel wieder geknüpft werden: Prinzip der Dauerwelle!

Vor allem die Ladung der kationischen NH_3^+ -Gruppen basischer und der anionischen Carboxylgruppen saurer Aminosäuren hat eine große Bedeutung für die Löslichkeit (Hydratation) von Proteinen. Durch konzentrierte Salzlösungen oder pH-Verschiebungen werden diese Gruppen teilweise entladen bzw. durch die Ionen der Salze neutralisiert. Dies führt zum Verlust der Hydratationshülle und damit zur Ausflockung = Koagulation. - Schwermetallionen bilden auf Grund ihrer hohen elektrostatischen Anziehung neue Ionenbindungen mit negativ geladenen Gruppen (vor allem Carboxylgruppen) und verändern dadurch die Gestalt von Peptidketten. Auf diese Weise können auch mehrere Eiweißmoleküle zu Molekülaggagaten um die Schwermetallionen vereinigt werden und aus der Lösung ausfallen. - Beim Erhitzen koagulieren fast alle löslichen Proteine, z.B. Bluteiweiß

schon bei 42 °C, Eiklar bei etwa 60 °C (Kochen der Eier), Milcheiweiß bei etwa 95 °C (Bildung der „Haut“ auf der Milch).

Die Koagulation ist ein häufig auftretendes (allerdings kein notwendiges) Kennzeichen der Denaturierung. Darunter versteht man die Strukturänderung eines Proteins, bei der die biologischen Eigenschaften (z.B. die Enzym- oder Hormonwirkung) verloren gehen, die Löslichkeit stark verringert wird und Veränderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften auftreten.

Proteide

Proteide sind Eiweißstoffe, die neben dem Proteinanteil noch eine „prosthetische Gruppe“ (prosthe-
tos, gr. = hinzugefügt) enthalten, die nicht aus Aminosäuren aufgebaut ist.

Beispiele:

Chromoproteide: Protein + Farbstoffgruppe
(z.B. Hämoglobin)

Glycoproteide: Protein + Kohlenhydrat
(z.B. Speichel, Nasenschleim, Glaskörper des Auges)
Die Glycoproteide werden auch Mucoproteide genannt.

Lipoproteide: Protein + Lipid

Nucleoproteide: Protein + Nucleinsäure
(Nucleoproteide finden sich vor allem in den Zellkernen.)

Phosphoproteide: Aminosäuren des Proteinanteils, die eine Hydroxylgruppe enthalten, sind mit Phosphorsäure verestert.
(z.B. Casein im Milcheiweiß)

Nachweisreaktionen für Eiweißstoffe

a) Ninhydrinreaktion: Eiweißstoffe (und 2-Aminosäuren) ergeben beim Kochen mit Ninhydrin eine blaue bis blaug violette Färbung.

[Allerdings ergeben auch Ammoniumsalze, verdünntes Ammoniakwasser und einige Amine unter bestimmten Bedingungen eine blaue Färbung.]

b) Biuretreaktion: Eiweißstoffe (sowie Tripeptide und höhere Peptide) ergeben in alkalischer Lösung beim Zufügen von sehr verdünnter Kupfersulfatlösung eine rote bis violette Färbung.

[Der Name „Biuretreaktion“ wurde deswegen gegeben, weil die entstehende Komplexverbindung ähnlich gebaut ist wie der Komplex, der entsteht, wenn Cu^{2+} -Ionen mit der Verbindung Biuret reagieren, dem Kondensationsprodukt von 2 Molekülen Harnstoff (bi-urea): $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$.]

c) Xanthoproteinreaktion (xanthos, gr. = gelb): Eiweißstoffe, die Aminosäuren mit aromatischem Rest enthalten (z.B. Phenylalanin, Tryptophan und Tyrosin), ergeben mit konzentrierter Salpetersäure eine gelbe Färbung. Die Reaktion beruht auf der Nitrierung von Benzolringen, d.h. auf der Bildung gelber Nitroverbindungen. Da Aminosäuren mit Benzolringen praktisch in allen Proteinen enthalten sind, verfärben sich auch weiße Vogelfedern, hart gekochtes Eiklar, weiße Wolle sowie die Haut beim Betupfen mit konzentrierter Salpetersäure gelb.

d) Zum Nachweis von Eiweiß im Harn findet z.B. Esbachs Reagenz Verwendung, eine Lösung von Trinitrophenol (= Pikrinsäure) und Citronensäure in Wasser. Erhitzt man eine Eiweiß enthaltende Lösung mit Esbachs Reagenz, so fällt ein gelber Niederschlag aus.

Anhang 1

Fetthärtung

Überführung von Pflanzenölen und Waltranen in festes Fett durch Hydrierung unter Druck und in Gegenwart von fein verteiltem Nickel als Katalysator (vor dem Erstarren des Fettes durch Filterpressen abgetrennt).

Zur Bereitung von Margarine (margaron, gr. = Perle; 1869 war es Mège-Mouriès gelungen, aus umgeschmolzenem Rindertalg und Magermilch ein Streichfett von perligem Aussehen herzustellen) werden gehärteter Waltran, Kokos- und Palmkernfett sowie gehärtete Pflanzenöle zusammengesmolzen und mit gesäuerter Magermilch zu einer steifen, rahmartigen Masse verknetet (emulgiert), die durch plötzliches scharfes Abkühlen und darauf folgendes Kneten unter Zusatz von etwas Kochsalz, Eigelb (bräunt beim Erhitzen!), Mohrrübensaft, Estern der Butansäure u. dgl. zur fertigen Margarine verarbeitet wird. Um sie jederzeit rasch von Butter unterscheiden zu können, ist die Beimischung von 1 bis 2 % Stärkemehl gesetzlich vorgeschrieben (Iodprobe!).

Anhang 2

Bedeutung der Aminosäuren für die Ernährung

Für den Menschen sind acht Aminosäuren essentiell, d.h. sie müssen in der Nahrung enthalten sein: Isoleucin, Leucin, Lysin, Methionin, Phenylalanin, Threonin, Tryptophan und Valin. Für das Kleinkind ist außerdem das Histidin eine essentielle Aminosäure. Eine spezielle Stellung nehmen die Aminosäuren Cystein und Tyrosin ein. Cystein wird im Stoffwechsel aus Methionin gebildet. Enthält die Nahrung eine ausreichende Menge Cystein oder Cystin, so kann ein Teil des Methionins eingespart werden. Gleiches gilt für Tyrosin, das aus Phenylalanin synthetisiert wird und einen Teil des Phenylalanins ersetzen kann. Da bei Neugeborenen die zur Umwandlung notwendigen Enzyme noch nicht voll funktionsfähig sind, gelten Cystein bzw. Cystin und Tyrosin in den ersten Lebensstagen als essentiell. Für den Erwachsenen sind Arginin und Histidin semiessentiell. Das bedeutet, dass die Syntheseleistung in extremen Stoffwechsellagen, z.B. bei schweren Verletzungen, nicht ausreicht, um den Bedarf zu decken.

Der Bedarf an einzelnen essentiellen Aminosäuren ist sehr unterschiedlich. Er hängt außerdem vom Lebensalter ab. In der stärksten Wachstumsphase, beim Säugling, werden pro kg Körpergewicht am Tag ca. 2,5 g essentielle und nichtessentielle Aminosäuren benötigt. Für den Erwachsenen werden ca. 1 g/kg/Tag veranschlagt.

Anhang 3

Dauerwellen

Unser Haar besteht aus Proteinen bestimmter Aminosäurefolge, den sogenannten Keratinen. Sie enthalten ungewöhnlich viel Cystein, nämlich 11 bis 12 Prozent, was einem Gehalt von rund 3 Prozent Schwefel entspricht.

Nun hat menschliches Haar schon rein äußerlich eine „Struktur“: Es kann nämlich kraus oder glatt sein. Letztlich ist das auf eine molekulare Struktur zurückzuführen, und wenn man, so einem die Frisur nicht passt, glattes Haar nachhaltig kräuseln oder krauses Haar nachhaltig glätten will, muss man in diese molekulare Struktur eingreifen. Genau das tut man z.B. bei Dauerwellen: Man behandelt das Haar mit einem Reduktionsmittel und spaltet dabei die Disulfid-Brücken. Die vorher relativ stark fixierte Struktur der Keratinketten, die letztlich das äußere Erscheinungsbild des Kopfschmucks bestimmt, wird flexibel, und man kann nun das Haar in die Form bringen, die einem behagt. Dann oxidiert man wieder, die Disulfid-Brücken „schnappen“ in einer neuen Formation ein, und eine neue Frisur ist stabilisiert.

Rudolph: „Knaurs Buch der modernen Chemie“, S. 188

Nimmt man an, dass ein Haar in einem Jahr 15 cm wächst, so müssen in jeder Sekunde 9,5 Windungen der Keratin-Helix neu gebildet werden, was dem Anfügen von etwa 34 Aminosäuren entspricht.

Anhang 4

Enzymatische Spaltung von Proteinen

In einem Becherglas werden 3 g Gelatine in 100 ml Wasser unter vorsichtigem Erwärmen auf etwa 60 °C in Lösung gebracht. Nach Anfärben mit einigen Tropfen Eosin-Lösung werden je 50 ml der Gelatinelösung in 2 kleine Bechergläser abgefüllt. Zu einer dieser Proben gibt man 0,15 g Papain und bringt es durch Umrühren mit einem Glasstab in Lösung. Die beiden Bechergläser lässt man etwa 30 min bei Zimmertemperatur stehen und stellt sie anschließend über Nacht in einen Kühlschrank (4 bis 8 °C).

Ergebnis: Während die Gelatinelösung ohne Papainzusatz erstarrt ist (Glas umdrehen!), ist der Ansatz mit Papain flüssig geblieben.

Anmerkungen:

Gelatine ist ein Protein tierischer Herkunft. Eine wässrige Gelatinelösung wird durch Abkühlen zum Erstarren gebracht. Das Gelatineeiweiß bildet dabei ein dreidimensionales Netzwerk, in das Wasser eingelagert ist (Gel). Durch die Einwirkung des proteolytischen Enzyms Papain wird die Gelatine zu kurzen Bruchstücken aufgespalten. Bei Abkühlung unterbleibt dann die Gelbildung, d.h. die Lösung bleibt flüssig.

Das proteolytisch wirkende Enzym Papain wird aus dem Milchsaft von unreifen Früchten des Melonenbaumes (*Carica papaya*) gewonnen. Im Haushalt wird Papain als Fleischzartmacher eingesetzt. Durch die Behandlung des Fleisches mit papainhaltigen Würzsalzen vor dem Braten oder Kochen wird eine Lockerung der für die Zähigkeit des Fleisches maßgeblichen Fibrillärproteine des Muskel- und Bindegewebes erzielt. Das Fleisch wird dabei mürbe, bleibt saftig, gart schneller und ist außerdem besser verdaulich.

Papain dient ferner zur Herstellung von Eiweißhydrolysaten aus Caseinen, Molkeproteinen und Weizenproteinen für die Herstellung leicht verdaulicher Sportlernahrung und diätetischer Lebensmittel.

Bei der Herstellung von Sticks, Kräckern, Hartkeksen oder Laugengebäck wird durch Zugabe von Papain der Eiweißanteil (Kleber) des Weizenmehls so weit abgebaut, dass der Teig plastisch wird und sich mit geringem Kraftaufwand ausformen lässt, obwohl nur wenig Wasser zugesetzt werden darf.

Literatur: Lebensmittelchemische Gesellschaft (Hrsg.): „Schulversuche mit Lebensmittel-Zusatzstoffen“, S. 121-125