

28 Lipide

28.1 Überblick über die Lipid-Gruppe

Die Ester langkettiger, meist unverzweigter Carbonsäuren wie Fette, Wachse u.a. werden unter dem Begriff **Lipide** zusammengefasst. Manchmal rechnet man auch die in den nachfolgenden Kapiteln besprochenen Isoprenoide wie Terpene und Steroide hinzu.

Tabelle 54. Wichtige Stoffklassen der Lipide

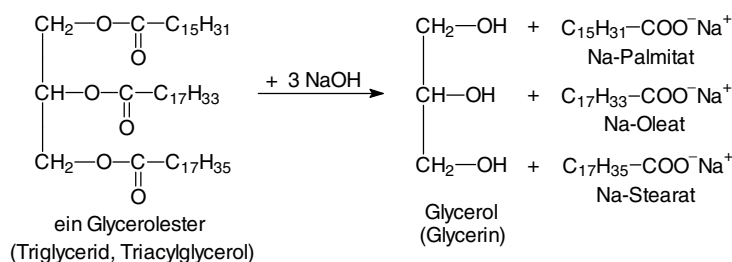
Verbindungs-kategorie	schemat. Aufbau bzw. Hydrolyseprodukte	Beispiel
<i>I Nicht hydrolysierbare Lipide</i>		
Kohlenwasserstoffe; Carotinoide	Alkan	β-Carotin
Alkohole; Sterine	Alkanole ab C ₁₀	Cholesterol
Säuren	Fettsäuren ab C ₁₀	Stearinsäure
<i>II Ester</i>		
Fette	Fettsäure + Glycerol	Tristearoylglycerol
Wachse	Fettsäure + Alkanol	Bienenwachs
Sterinester	Fettsäure + Cholesterol	Cholesterol-Linola
<i>III Phospholipide</i>		
Phosphatidsäure	Fettsäure + Glycerol + Phosphorsäure	–
Phosphatide	Fettsäure + Glycerol + Phosphorsäure + Aminoalkohol	Lecithin
<i>IV Glycolipide</i>		
Cerebroside	Fettsäure + Sphingosin + Zucker	Galactosylsphingosin
Ganglioside	Fettsäure + Sphingosin + Zucker + Neuraminsäure	–

Biochemisch von Bedeutung ist, dass Lipide im Stoffwechsel viele Gemeinsamkeiten aufweisen: Sie werden **aus aktivierter Essigsäure** aufgebaut, enthalten vielfach langkettige Fettsäuren als wesentliche Komponente, werden im Stoffwechsel oft durch einfache Reaktionen ineinander übergeführt und sind häufig wichtige Bestandteile biologischer Membranen, deren Eigenschaften sie bestimmen. Tabelle 54 gibt einen Überblick über wichtige Lipide.

28.2 Fettsäuren und Fette

Fette sind Mischungen aus Glycerolestern („Glyceride“) verschiedener Carbonsäuren mit 12 bis 20 C-Atomen (Tabelle 55). Sie dienen im Organismus zur Energieerzeugung, als Depotsubstanzen, zur Wärmeisolation und zur Umhüllung von Organen.

Wie alle Ester können auch Fette mit nucleophilen Reagenzien, z.B. einer NaOH-Lösung, umgesetzt werden (**Verseifung**). Dabei entstehen Glycerol und die Natriumsalze der entsprechenden Säuren (Fettsäuren), die auch als **Seifen** bezeichnet werden. Durch Zugabe von NaCl (Kochsalz) zu den wasserlöslichen Seifen werden diese ausgefällt („aussalzen“, Überschreitung des Löslichkeitsprodukts). Sie werden auf diesem Wege großtechnisch hergestellt und als Reinigungsmittel verwendet.



Die saure Verseifung höherer Carbonsäureester (Fette) ist wegen der Nichtbenetzbarkeit von Fetten durch Wasser sehr erschwert, ein Zusatz von Emulgatoren daher erforderlich.

Öle (= flüssige Fette) haben i.a. einen höheren Gehalt an **ungesättigten Carbonsäuren** (alle *cis*-konfigurierte Doppelbindungen) als Fette und daher auch einen niedrigeren Schmelzpunkt. Die *cis*-Konfiguration der Doppelbindung stört eine regelmäßige Packung der Fettsäureketten. Bei der sog. **Fetthärtung** werden diese Doppelbindungen katalytisch hydriert, wodurch der Schmelzpunkt steigt. Wegen der C=C-Doppelbindungen sind Öle oxidationsempfindlich und können ranzig werden (Autoxidation).

Der Begriff Öl wird oft als Sammelbezeichnung für dickflüssige organische Verbindungen verwendet. Es sind daher zu unterscheiden: Fette Öle = flüssige Fette = Glycerolester; Mineralöle = Kohlenwasserstoffe; Ätherische Öle = Terpen-Derivate (s. Kap. 30).

Tabelle 55. Wichtige in Fetten vorkommende Carbonsäuren

Zahl der C-Atome	Name	Formel
gesättigte Fettsäuren		
4	Buttersäure	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COOH
12	Laurinsäure	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH
14	Myristinsäure	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -COOH
16	Palmitinsäure	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH
18	Stearinsäure	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH
ungesättigte Fettsäuren (Doppelbindungen: <i>cis</i> -konfiguriert)		
16	Palmitoleinsäure	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH
18	Ölsäure	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH
18	Linolsäure	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -(CH ₂ -CH=CH) ₂ -(CH ₂) ₇ -COOH
18	Linolensäure	CH ₃ -(CH ₂ -CH=CH) ₃ -(CH ₂) ₇ -COOH
20	Arachidonsäure	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -(CH ₂ -CH=CH) ₄ -(CH ₂) ₃ -COOH

Die natürlichen Fettsäuren haben infolge ihrer biochemischen Synthese eine **gerade Anzahl von C-Atomen**, denn sie werden aus **Acetyl-CoA** (C₂-Einheiten) aufgebaut:

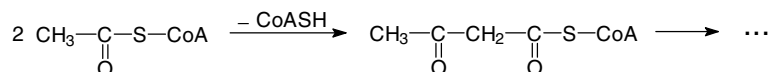


Tabelle 55 enthält wichtige **gesättigte** und **ungesättigte** Fettsäuren. In den meisten natürlich vorkommenden Fettsäuren liegen die **Doppelbindungen isoliert** und in der ***cis*-Form** vor. Mehrfach ungesättigte Fettsäuren können nur teilweise im Säugetierorganismus aufgebaut werden. Insbesondere Linol- und Linolensäure müssen über die pflanzliche Nahrung aufgenommen werden („essentielle Fettsäuren“).

Die Fettsäuren reagieren chemisch wie andere Carbonsäuren an ihren funktionellen Gruppen: Die Carboxylgruppe bildet mit Alkoholen **Ester** (z.B. mit Glycerol in den Phospholipiden) und mit Aminen **Säureamide** (z.B. mit Sphingosin in den Sphingolipiden). Sie lässt sich zunächst zum **Aldehyd** und dann weiter zum **Alkohol** reduzieren. Vorhandene **Doppelbindungen** können hydriert werden (Beispiel: Fetthärtung) oder auch Wasser anlagern (Hydratisierung, vgl. biochem. Fettsäureabbau).

Während die Fettsäuren selbst wegen ihres langen, hydrophoben Kohlenwasserstoff-Restes nicht sehr gut in Wasser löslich sind, sind ihre **Anionen** in Form der Na- und K-Salze relativ gut wasserlöslich und als **Detergentien** wichtige oberflächenaktive Stoffe. Beim Waschvorgang bilden sich allerdings vor allem in hartem Wasser die schwer löslichen Erdalkali-Salze, die ausfallen und auf der Textilfaser haften bleiben („Vergrauung“).

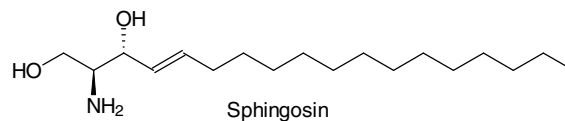
28.3 Komplexe Lipide

Die Fette als Triester des Glycerols („**Triacylglycerole**“) sind im vorstehenden Kapitel ausführlich besprochen worden. Sie sind, ebenso wie die Wachse, neutrale Verbindungen („**Neutralfette**“); ihre langkettigen Kohlenwasserstoff-Reste sind unpolar. Die nachfolgend zu erörternden **Phospho- und Glycolipide** enthalten sowohl lipophile als auch hydrophile Gruppen. Sie sind **amphiphil** und bilden in wässrigen Medien geordnete Strukturen (**Micellen** und **Lamellen**). Bei den Phospholipiden enthält der hydrophile Teil des Moleküls gleichzeitig eine positive und eine negative Ladung.

28.3.1 Phospholipide

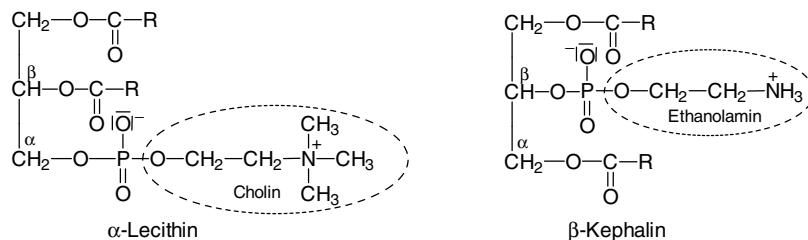
Neben den Acylglycerolen sind als zweite wichtige Gruppe der Lipide die **Phosphoglyceride** oder **Glycerolphosphatide** zu nennen. Vielfach werden sie auch **Phospholipide** oder Phosphatide genannt, weil sie Phosphat (Phosphorsäure) als Baustein enthalten, wodurch sie sich von den Glycolipiden unterscheiden. Sie sind charakteristische Komponenten der zellulären Membranen.

In einer älteren Einteilung werden phosphathaltige Lipide, die statt Glycerol als Alkoholkomponente **Sphingosin** enthalten, als eigene Gruppe, die **Sphingolipide**, geführt. In diesem Fall dient die Bezeichnung Phospholipide als Oberbegriff für zwei Gruppen, nämlich die Sphingolipide und die Glycerolphosphatide.



Phospholipide sind Phosphorsäurediester. Die Phosphorsäure ist zum einen mit dem dreiwertigen Alkohol Glycerol bzw. dem zweiwertigen Aminoalkohol Sphingosin verestert. Dabei liegt die Glycerol Komponente als Diacylglycerol vor. Die langkettigen Kohlenwasserstoff-Reste der darin enthaltenen Fettsäuren bilden den unpolaren Teil des Moleküls. Die Phosphorsäure ist zum anderen mit Alkoholen wie z.B. Cholin und Ethanolamin (ferner Serin, Inosit oder auch Glycerol) verestert. Cholin (s.a. Kap. 14.1.5) und Ethanolamin enthalten zusätzlich ein basisches Stickstoffatom, das positiv geladen ist und zusammen mit der negativ geladenen Phosphat-Gruppe den polaren Teil des Zwitterions bildet.

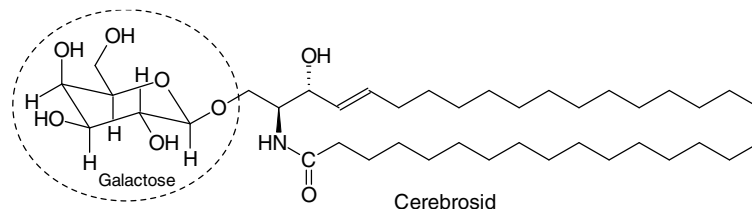
Wichtige Phosphatide sind **Lecithin** und **Kephalin**. Sie liegen als Zwitterionen vor und sind am Aufbau von Zellmembranen, vor allem der Nervenzellen, beteiligt.



28.3.2 Glycolipide

Als dritte wichtige Gruppe der Lipide neben den Acylglycerolen und den Phospholipiden sind die **Glycolipide** zu nennen. Dabei handelt es sich um Verbindungen, die einen Lipid- und einen Kohlenhydratanteil enthalten, jedoch **kein Phosphat**. Glycerolglycolipide enthalten Glycerol als Grundkörper, der am C-1- und C-2-Atom jeweils mit Fettsäure verestert ist und am C-3-Atom in glycosidischer Bindung ein Mono- oder Oligosaccharid enthält (hydrophiler Teil des Moleküls).

Von größerer Bedeutung sind die Glycolipide mit Sphingosin als Grundkörper, die **Glycosphingolipide**. Die Cerebroside sind die einfachsten Vertreter dieser Gruppe. Sie enthalten ein Monosaccharid, im Gehirn meist Galactose, in Leber oder Milz meist Glucose. Der Zucker-Rest kann seinerseits verestert sein (z.B. mit Schwefelsäure in den Sulfatiden) oder weitere glycosidische Bindungen enthalten. Komplexere Glycolipide wie die Ganglioside enthalten bis zu 7 Zuckerreste.



28.3.3 Biochemische Bedeutung komplexer Lipide

Da Lipide i.a. zwei lange, hydrophobe Kohlenwasserstoff-Reste enthalten sowie eine polare Kopfgruppe, bilden sie in wässriger Lösung leicht **Micellen** (Abb. 163). Bei den Phosphatiden ist der Phosphatteil in Wasser gelöst, während die Fettsäurereste sich innerhalb der Micelle zusammendrängen. Phospholipide können sich ferner noch unter Ausbildung einer monomolekularen Schicht zusammenlagern, die **Lipid-Doppelschicht** genannt wird (Abb. 163c). Diese Doppelschicht, die in biologischen Membranen nur etwa $10\text{ nm} = 10^{-6}\text{ cm}$ dick ist, bildet eine sehr wirksame Permeabilitätsbarriere: geladene Teilchen können praktisch nicht in das hydrophobe Innere der Membran eindringen. Dadurch kann sich ein gewisses Ladungsgefälle aufbauen. Die meist biologischen Membranen stehen daher unter einer elektrischen Spannung, die bei den Nervenzellen im Ruhezustand ca. 70 mV beträgt.

Die biologische Membran ist nach neueren Erkenntnissen keine reine Lipidmembran, sondern enthält in der Membran und an deren Oberfläche verschiedene Proteine. Der Proteingehalt beträgt 20-80 Massenanteile. Lipid-Doppelschichten sind in ständiger Bewegung und lassen sich am besten als „flüssig-kristallin“ charakterisieren.

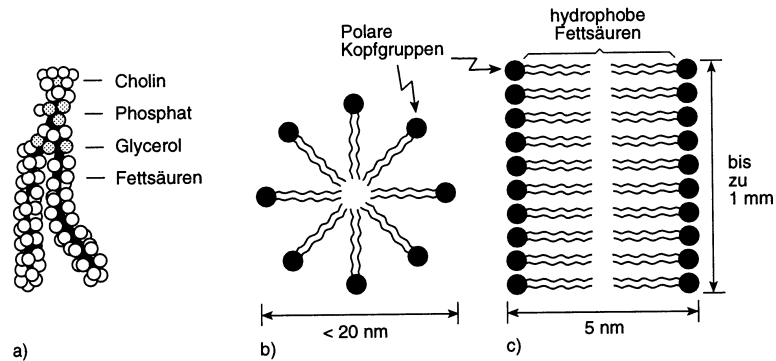


Abb.163. **a** Kalottenmodell eines Phospholipidmoleküls. Die ungesättigte Fettsäure ist mit einem deutlichen Knick dargestellt. **b** Eine Micelle aus Phospholipid-Molekülen. **c** Eine Lipid-Doppelschicht aus Phospholipid-Molekülen

28.4 Wachse

Neben den Fetten und Phospholipiden gibt es eine weitere wichtige Art von Naturstoff-Lipiden, die **Wachse**. Wir kennen tierische Wachse, pflanzliche Wachse und eine große Anzahl synthetisch zugänglicher Wachsprodukte für technische und medizinisch-pharmazeutische Zwecke. Wachse sind Monoester langkettiger unverzweigter Carbonsäuren mit langkettigen unverzweigten Alkoholen (C_{16} bis C_{36}). Der Unterschied zu den Fetten besteht darin, dass an die Stelle der alkoholischen Esterkomponente Glycerol höhere primäre Alkohole treten wie Myricylalkohol (Gemisch von $C_{30}H_{61}-OH$ und $C_{32}H_{65}-OH$) im Bienenwachs, Cetylalkohol ($C_{16}H_{33}-OH$) im Walrat und Cerylalkohol ($C_{26}H_{53}-OH$) im chinesischen Bienenwachs. Das Carnauba-Wachs besteht hauptsächlich aus Myricylcerotinat $C_{25}H_{51}COOC_{30}H_{61}$.

