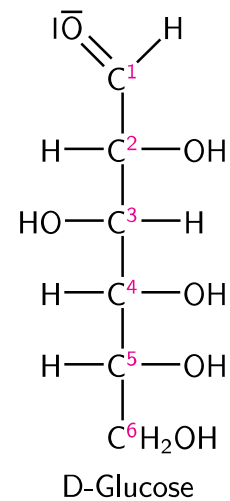


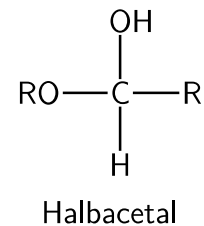
7.2 Ringschluss

Der Chemiker Emil Fischer trug maßgeblich zur Struktur-Aufklärung der Glucose bei. Ihm waren dabei nur die Summenformeln einiger Monosaccharide und das Prinzip der optischen Aktivität bekannt. In langwierigen Untersuchungen oxidierte er verschiedene Monosaccharide zu Carbon- und Dicarbonsäuren. Dadurch gingen Stereozentren verloren und die optische Aktivität veränderte sich. So konnte er schließlich auch die Struktur der Glucose analysieren. Rechts ist die bekannte Projektion der D-Glucose abgebildet, wie sie von Emil Fischer vorgeschlagen wurde. 1902 erhielt er den Nobel-Preis für seine herausragenden Leistungen im Bereich der Zuckerchemie.

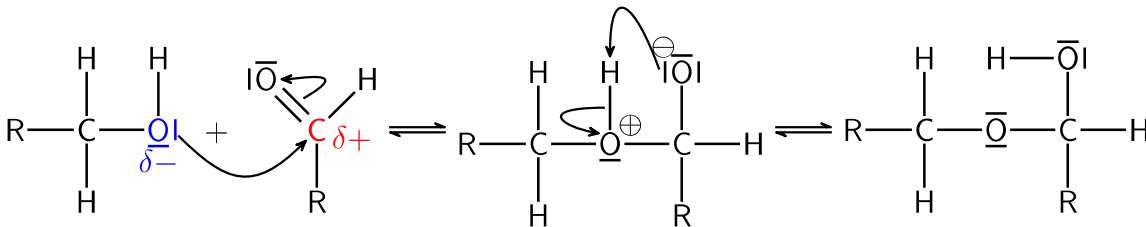


Als neuere Untersuchungsmethoden verfügbar wurden, stellte sich aber immer mehr heraus, dass Fischers Strukturformel der Wirklichkeit auch nicht gerecht wurde. Man fand heraus, dass das Glucose in wässriger Lösung fast ausschließlich als Sechsring vorliegt. Mit diesem Arbeitsblatt wird eine realistischere Darstellung der Glucose in wässrigen Lösungen erarbeitet.

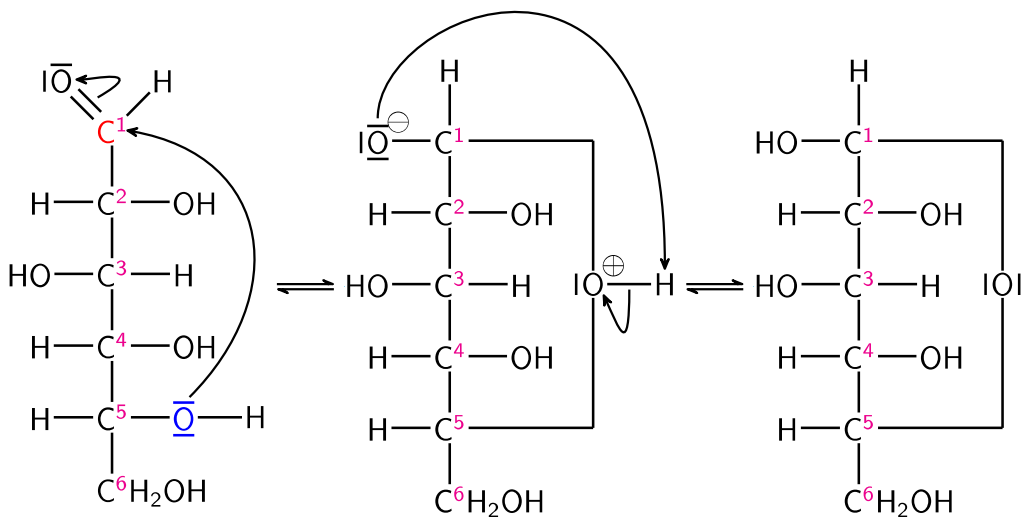
Glucose bildet in wässrigen Lösungen ein sogenanntes Halbacetal. Die Halbacetal-Gruppe besteht aus einem Kohlenstoff-Atom, das mit einem Wasserstoff-Atom, einer Hydroxy-Gruppe (-OH) und einer Alkoxy-Gruppe (-OR) verknüpft ist. Für die Bildung eines Halbacetals wird eine Aldehyd- und eine Hydroxy-Gruppe benötigt.



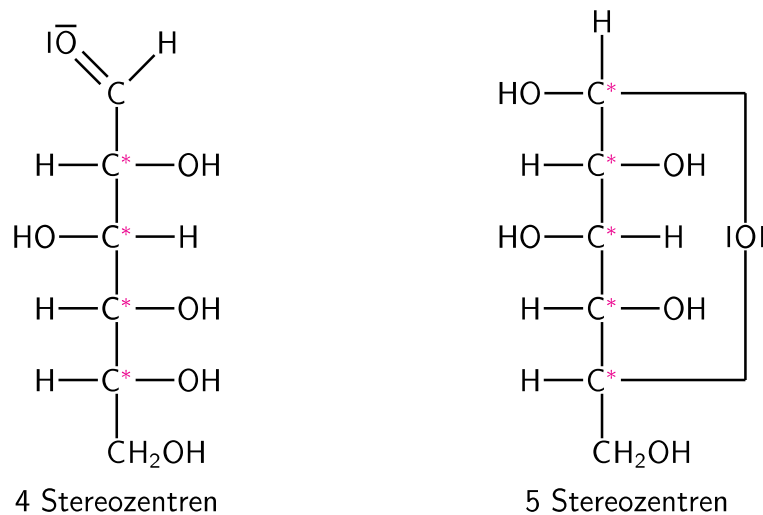
Mechanismus der Halbacetalbildung:



Aufgabe 1: Glucose-Moleküle besitzen sowohl Aldehyd-, als auch Hydroxy-Gruppen und können daher mit sich selbst zum Halbacetal reagieren. Dabei entsteht ein Sechsring. Das Produkt der Reaktion ist bereits eingezeichnet. Ergänzen Sie den Mechanismus.



Aufgabe 2: Markieren und zählen Sie alle Stereozentren in der offenkettigen und in der geschlossenen Form der D-Glucose.

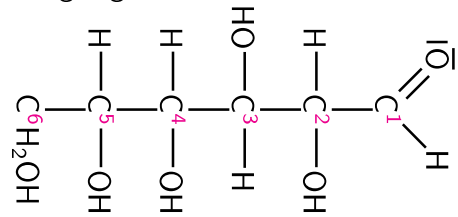


Beim Ringschluss kommt also ein weiteres Stereozentrum hinzu. Das Stereozentrum, das durch den Ringschluss entsteht, nennt man **anomeres Zentrum** oder **anomeres C-Atom**.

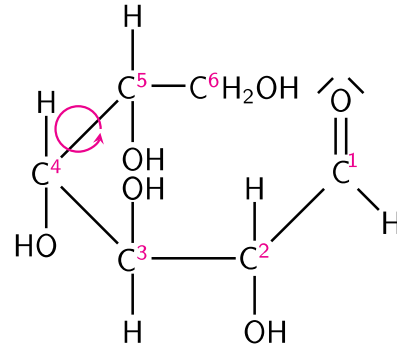
7.3 Von der Fischer- zur Haworth-Projektion

Die Fischer-Projektion ist offensichtlich nicht geeignet, um die Ringform von Monosacchariden darzustellen. Die Haworth-Projektion ist dafür wesentlich besser geeignet.

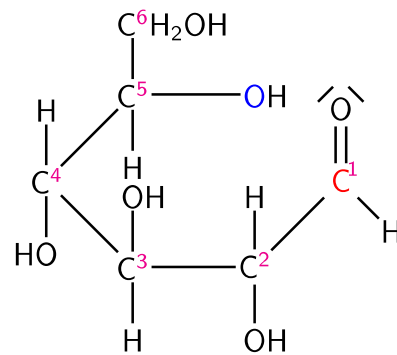
Schritt 1: Fischer-Projektion um 90° nach rechts drehen, sodass das C^1 -Atom nach rechts zeigt.



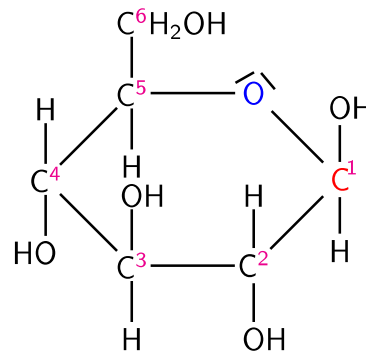
Schritt 2: Zu einem 6-Ring anordnen. Das C^1 -Atom bleibt an seiner Position, die restlichen C-Atome werden umgeordnet.



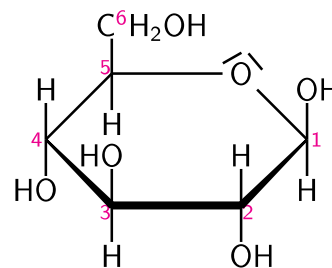
Schritt 3: Der Ringschluss erfolgt zwischen der Hydroxy-Gruppe am C^5 -Atom und dem C^1 -Atom. Dafür muss so um die Bindung zwischen C^4 - und C^5 -Atom gedreht werden, dass die Hydroxy-Gruppe rechts steht. Dieser Schritt ist räumlich etwas schwer nachzuvollziehen. Allgemein: zeigt die Hydroxy-Gruppe am C^5 -Atom in der Fischer-Projektion nach rechts, steht der C^6H_2OH -Rest danach nach oben. Zeigt sie nach links, entsprechend nach unten.



Schritt 4: Ringschluss



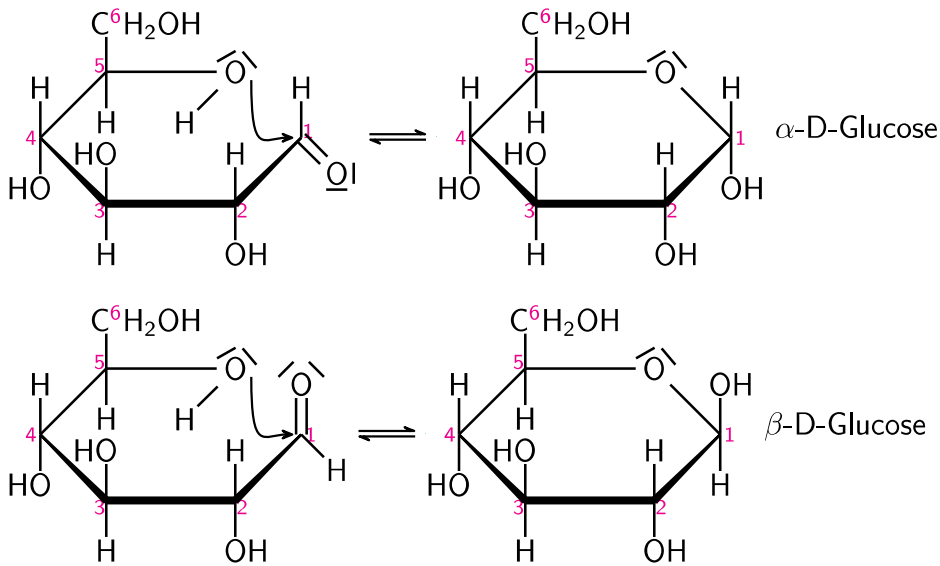
Schritt 5: Perspektivisch zeichnen (horizontale Bindungen etwas länger, alle anderen etwas kürzer, die vorderen drei Bindungen des Rings werden etwas dicker gezeichnet). Die C-Atome werden wie bei der Skelettschreibweise nicht ausgeschrieben.



Haworth-Projektion

α - und β - Form

Die Aldehyd-Gruppe am C¹-Atom kann beim Ringschluss so stehen, dass die entstehende Hydroxy-Gruppe nach unten oder oben zeigt (Drehung um Einfachbindung zwischen C¹- und C²-Atom). Zeigt die Hydroxy-Gruppe am C¹-Atom im geschlossenen Ring nach unten, spricht man von der α -Form, zeigt sie nach oben von der β -Form.

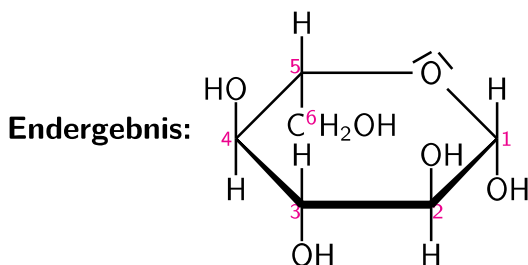


Aufgabe 3: Entscheiden Sie begründet, um welche Form von Isomeren es sich bei α - und β -D-Glucose handelt.

Lösung: Es handelt sich um Diastereomere. Die Atom-Verknüpfungen sind gleich, es handelt sich also um Stereoisomere. Die Moleküle verhalten sich aber nicht wie Bild und Spiegelbild, also sind es Diastereomere.

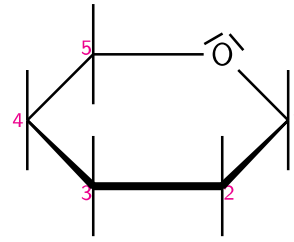
Diastereomere, die sich nur an einem einzigen Stereozentrum unterscheiden, nennt man **Epimere**. Unterscheiden sich zwei Epimere nur am anomeren Zentrum, spricht man von **Anomeren**. Tragen Sie diese beiden Begriffe auf der Übersicht der Isomerie auf AB 1 ein.

Aufgabe 4: Zeichnen Sie die Haworth-Projektion von α -L-Glucose. Führen Sie dazu die 5 Schritte von oben durch.

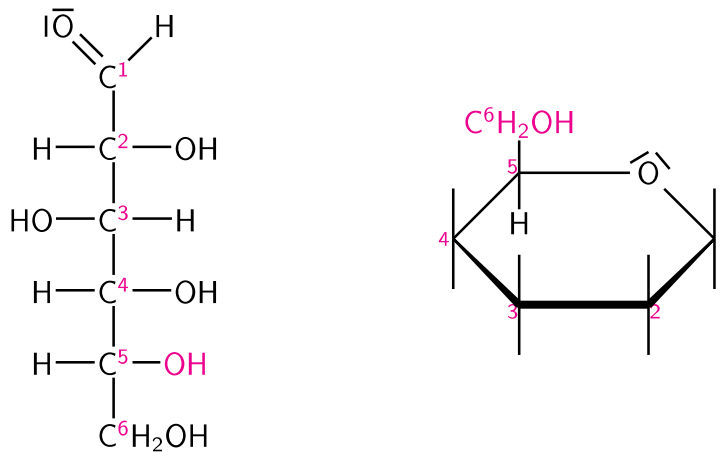


Abkürzung zum Erstellen von Haworth-Projektionen

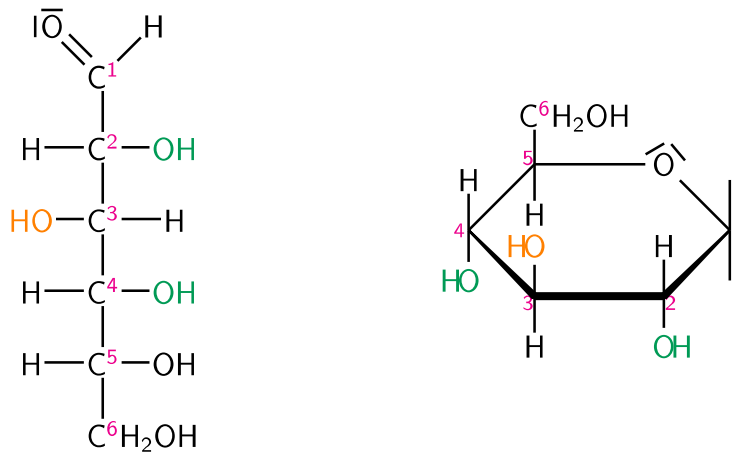
Als Abkürzung zum Erstellen von Haworth-Projektionen muss man sich zunächst das Grundgerüst der Haworth-Projektion merken.



Steht die Hydroxy-Gruppe am C⁵-Atom in der Fischer-Projektion nach rechts, steht die C⁶H₂OH-Gruppe in der Haworth-Projektion nach oben. Steht sie links, entsprechend nach unten.



Für Kohlenstoff-Atome 2 bis 4 gilt die **FLOH**-Regel (**F**ischer **L**inks **O**ben **H**aworth). Entsprechend: **F**ischer **R**echts, **U**nten **H**aworth.



Zuletzt zeichnet man noch die Hydroxy-Gruppe und das Wasserstoff-Atom am C¹-Atom so ein, dass sich die α - oder die β -Form ergibt. Merkregel **o**Ben: β , **A**bwärts: α

