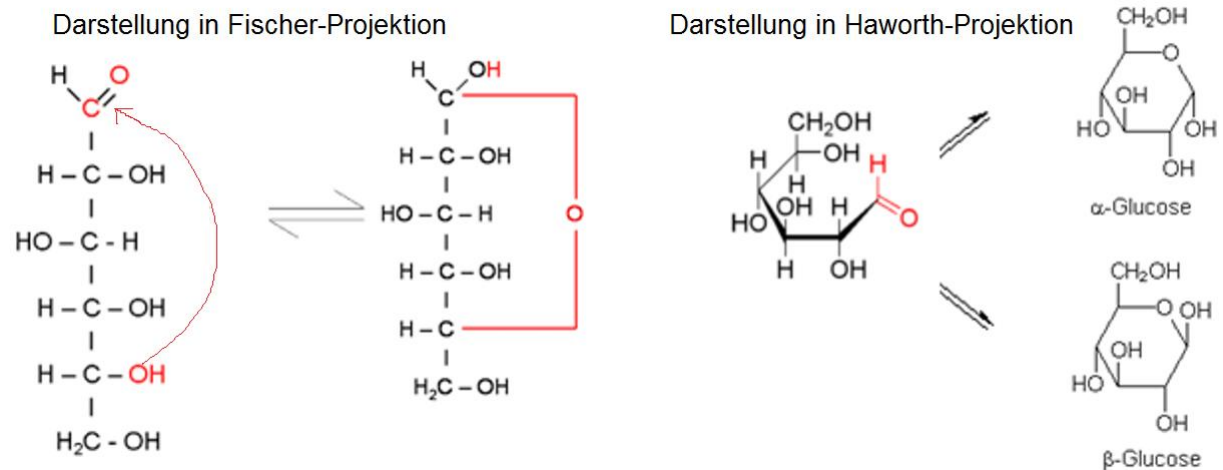


## 6.1 Der Ringschluss der Glucose

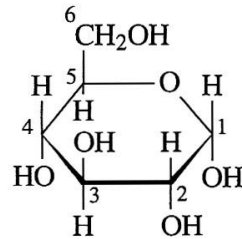
Da Kohlenhydrate sowohl Carbonylgruppen, als auch Hydroxygruppen besitzen, kann eine **intramolekulare** nukleophile Addition stattfinden, wodurch sich geschlossene Fünf- oder Sechsringe bilden.



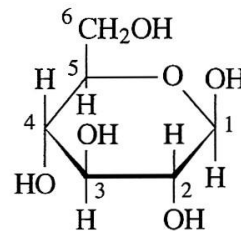
Beim Ringschluss entsteht ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom (C1). Dieses wird als **anomerer Kohlenstoffatom** bezeichnet. Die beiden Anomere werden als  $\alpha$ -D-Glucose, bzw.  $\beta$ -D-Glucose bezeichnet.

## Regeln zur Umwandlung von Fischer- in die Haworth-Projektion

1. Der heterocyclische Sechsring wird so gezeichnet, dass das **C<sub>1</sub>-Atom rechts** steht und das **ringgebundene Sauerstoffatom rechts oben**. (bei Fünfringen ist das O-atom hinten)
2. Alle Atome oder Atomgruppen die in der Fischer-Projektion **rechts** stehen, werden an dem entsprechenden C-Atom der Haworth-Projektionsformel nach **unten** gezeichnet. Alle **linkstehenden** Atome oder Atomgruppen zeichnet man nach **oben**. (Eselsbrücke: Molekül im Uhrzeigersinn nach 90° drehen (dann kommt „rechts“ „unten“ zum liegen und „links“ „oben“))
3. Bei den **D-Zuckern** steht die **CH<sub>2</sub>OH-Gruppe** am C<sub>5</sub>-Atom nach **oben**.



$\alpha$ -D-Glucose



$\beta$ -D-Glucose

Durch die Ringbildung wurde das C<sub>1</sub>-Atom ebenfalls chiral. Das C<sub>1</sub>-Atom bezeichnet man auch als **anomeres Kohlenstoffatom**.

→  $\alpha$ -D(+)- und  $\beta$ -D(+)-Glucose sind **Anomere**, d.h. Stereoisomere, die sich nur in der Stellung der Hydroxygruppe am anomeren Kohlenstoffatom unterscheiden.

→  **$\alpha$ -D(+)-Glucose**: Hydroxygruppe an C<sub>1</sub> nach **unten** orientiert

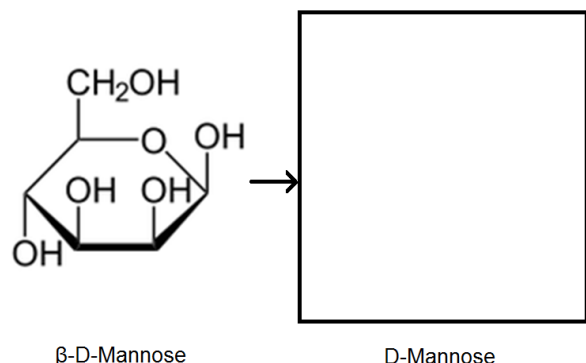
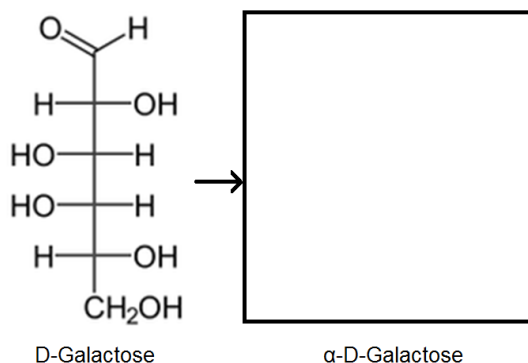
→  **$\beta$ -D(+)-Glucose**: Hydroxygruppe an C<sub>1</sub> nach **oben** orientiert

**Wir verwenden die...**

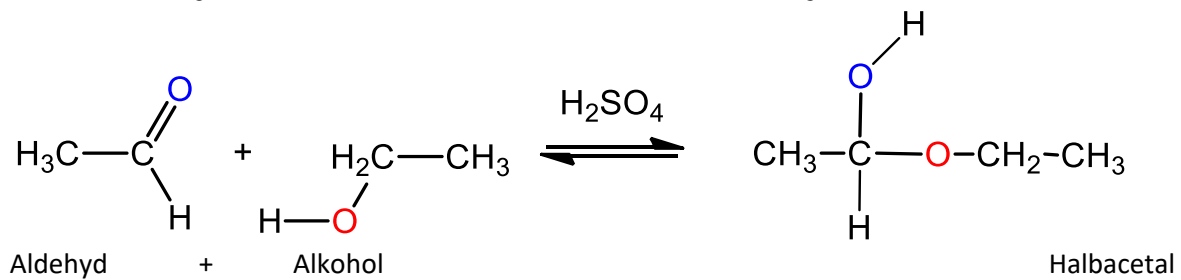
- Fischer-Projektion für die offenkettige Form der Kohlenhydrate
- Haworth-Projektion für die ringförmige Form der Kohlenhydrate

Auch am Namen lässt sich ablesen, ob wir die offenkettige Fischer-Projektion oder die ringförmige Haworth-Projektion zeichnen sollen: Das anomere C-Atom und damit die Präfixe  $\alpha$  und  $\beta$  gibt es nur nach dem Ringschluss. Bei  $\alpha$  und  $\beta$  vor dem Namen muss also die Haworth-Projektion gezeichnet werden.

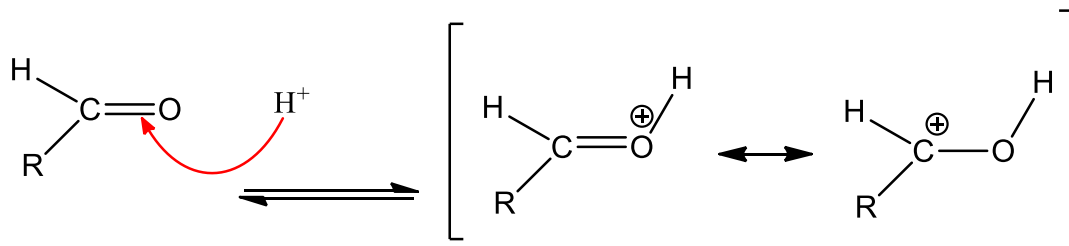
**Übung:** Erstellen Sie zu den nachfolgenden Strukturformeln die jeweils andere Darstellungsform!



## Wiederholung: Der Mechanismus der Halbacetalbildung

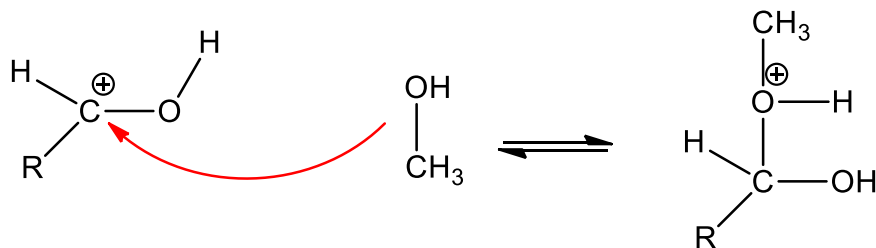


**Schritt 1:** Durch einen Katalysator (z.B. wässrige Schwefelsäurelösung) wird das Aldehyd protoniert. Das Proton ist **elektrophil** (Elektronenliebend durch Elektronenmangel), das Sauerstoffatom ist durch zwei freie Elektronenpaare und eine Doppelbindung sehr elektronenreich und damit **nukleophil**. Eine Reaktion zwischen beiden findet daher bevorzugt statt.



An der rechten Grenzstruktur des Zwischenprodukts erkennt man, dass das Kohlenstoffatom durch eine positive Formalladung jetzt wesentlich stärker elektrophil ist, wie zuvor.

**Schritt 2:** Dadurch kann das **nukleophile Sauerstoffatom** eines Alkohols an dem jetzt **elektrophilen Kohlenstoffatom** angreifen. Es entsteht ein geladenes Zwischenprodukt.



**Schritt 3:** Durch Protonenabgabe am formal positiv geladenen Sauerstoffatom wird zum einen das Halbacetal gebildet, zum anderen wird der Katalysator regeneriert.

