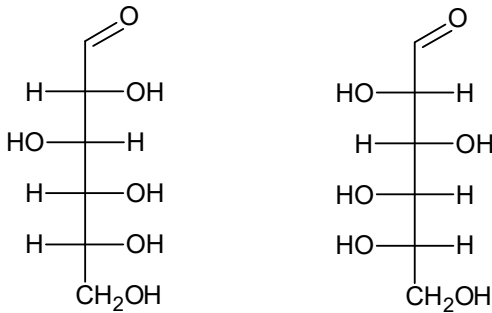


**1. Glucose und Fructose in ihren offenkettigen Formen**

**D-Glucose (Traubenzucker)** ist eine **Aldohexose**, d.h. eine **Aldose** mit **sechs C-Atomen**. Wegen der hohen Anzahl an asymmetrisch substituierten C-Atomen in der Glucose existieren eine Vielzahl von Stereoisomeren. Nur bei einer

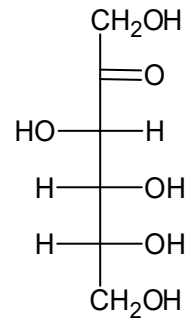
bestimmten räumliche Anordnung der OH-Gruppen („*ta-tü-ta-ta*“, vgl. *Aufgabe und Abb. 1.1*) handelt es sich um „*Glucose*“. Hierbei ist dann noch die D- und die L-Glucose zu unterscheiden.

1.1 Ordnen Sie die Bezeichnungen „D-Glucose“ und „L-Glucose“ begründet zu und markieren Sie alle Chiralitätszentren. Wie kommt das Merkschema „*ta-tü-ta-ta*“ zustande?



**Abb. 1.1** FISCHER-Projektion von Glucose (L- und D-Form). Beachten Sie, dass an allen Chiralitätszentren die Stellung der OH-Gruppe gerade unterschiedlich ist. Nur dann handelt es sich um Spiegelbildisomere (Enantiomere).

**Fructose** ist eine **Ketohexose**. Sie hat nur die Summenformel mit der Glucose gemeinsam, sie sind also zueinander isomer. Sie hinterlässt auf der Zunge einen deutlich süßeren Geschmack als eine Glucoselösung desselben Gehalts. Offensichtlich ist die räumliche Stellung der OH-Gruppen so, dass sie an den Rezeptoren der Zunge stärkere Reize generieren können oder die Verweilzeit am Rezeptor länger. Ihren Namen hat die Fructose daher, dass sie in Früchten zu finden ist. So enthalten Äpfel 56% ihres Zuckers als freie D-Fructose (23% freie Glucose, 20% Saccharose). Auch Trauben enthalten etwas mehr Fruchtzucker als Traubenzucker, bei einigen anderen Früchten dominiert hingegen Traubenzucker oder Saccharose.



D-Fructose



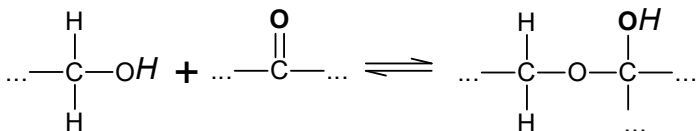
**2. Allgemeines zum Ringschluss**

Empfohlenes youtube-Video: [https://youtu.be/C\\_O\\_nHfHmoE](https://youtu.be/C_O_nHfHmoE)

Um zu verstehen, wie aus offenkettigen Zuckermolekülen Ringe entstehen, muss man erst mal die Entstehung der **Halbacetale verdeutlichen**. Diese funktionelle Gruppe

(**Halbacetalgruppe**) entsteht bei der Reaktion einer Hydroxylgruppe mit einer Carbonylgruppe, also einer Aldehydgruppe oder einer Ketogruppe:

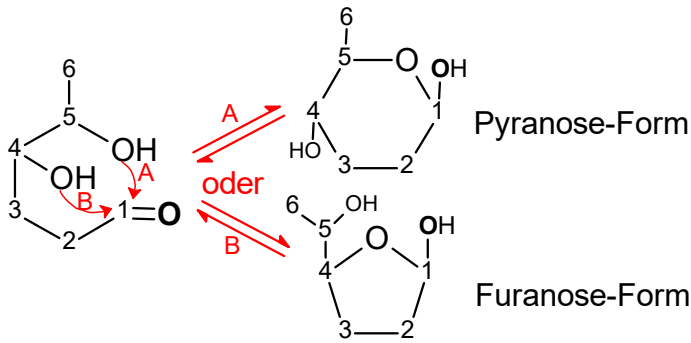
2.1 Markieren Sie in der folgenden Reaktionsgleichung die halbacetalische Gruppe und verfolgen Sie die Umgruppierung des kursiv dargestellten H-Atoms.



**Abb. 2.1:** Reaktionsgleichung zur Bildung von Halbacetale: Es entsteht eine OH-Gruppe an anderer Stelle!

Bei den meisten Zuckern finden solche Halbacetalbildungen vor allem innerhalb des Moleküls, also intramolekular statt. Beide benötigten Ausgangsgruppen, die OH-Gruppe und die Carbonylgruppe sind in Zuckermolekülen enthalten. Durch die intramolekulare Halbacetalbildung kommt es zu einem Ringschluss. Häufig können in einer gegebenen Verbindung mehrere der OH-

Gruppen den Ringschluss durchführen, am stabilsten ist es jedoch aus räumlichen Gründen, wenn die Ringbildung zu 5er- oder 6er-Ringen führt. Solche 6er-Ringe werden **Pyranosen** genannt, 5er-Ring-Zucker heißen **Furanosen**. Jederzeit kann sich der Ring wieder öffnen und gleichartig oder andersartig wieder schließen. In wässrigen Lösungen stellen sich Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Formen ein.



**Abb. 2.2:** Mögliche Ringbildungen an einer Aldohexose. Die ringförmigen Abbildungen werden **HAWORTH-Formeln** genannt. Es sind nur die OH-Gruppen an den C-Atomen dargestellt, die häufig an Ringbildungen beteiligt sind. Fünfering-Zucker = Furanose, Sechsering-Zucker = Pyranose

Die neu entstehende OH-Gruppe am C<sub>1</sub>-Atom heißt **anomere OH-Gruppe**. Da das C<sub>1</sub>-Atom chiral ist, macht es räumlich einen Unterschied, ob die anomere OH-Gruppe oben oder unten steht. Steht die anomere OH-Gruppe am C<sub>1</sub>-Atom in der HAWORTH-Formel oben, so spricht man von der β-Form, steht sie unten, so spricht man von der α-Form. Die beiden Formen sind zueinander nicht spiegelbildlich, weil nur an diesem

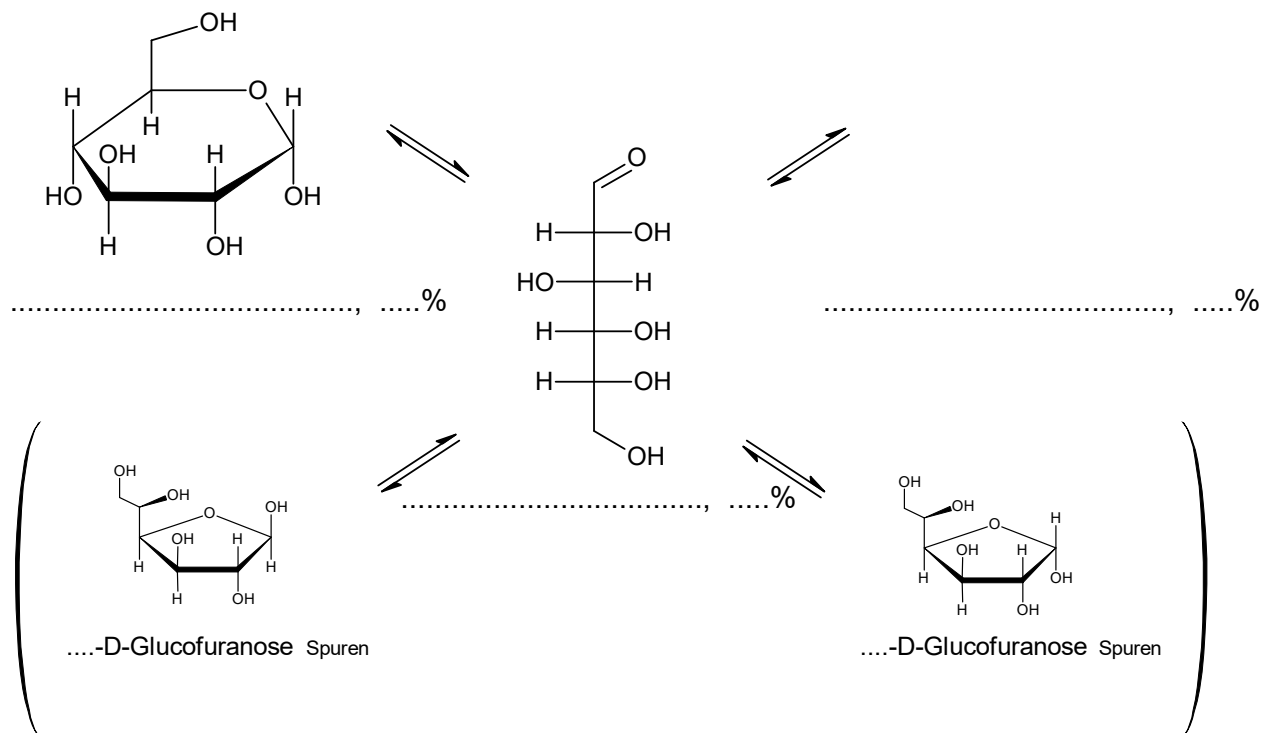
einen Chiralitätszentrum die Substituenten verkehrt herum stehen. Sie sind zueinander diastomer. Man müsste schon auch an allen anderen Chiralitätszentren des Moleküls die Substituenten vertauschen, dass man zwei Enantiomere bekommt. Diastereomere Moleküle, die sich lediglich in der Stellung der anomeren OH-Gruppe unterscheiden, werden auch **Anomere** genannt. Anomere sind zueinander nicht enantiomer.

**3. Ringschluss bei der Glucose und Mutarotation**

In wässriger Lösung kann der Ring der Glucose geöffnet und geschlossen werden, so dass ein Gleichgewicht zwischen Pyranose- (Sechsering, 99,75 %), Furanose-Formen (Fünfering, nur in Spuren vorhanden) und der offenkettigen Aldehydform (0,25 %) vorliegt. Die Zugabe von Säure oder Lauge beschleunigt diesen Vorgang. Da

beim Ringschluss entweder die Alpha- oder die Beta-Form entstehen kann, liegt auch Gleichgewicht zwischen der Alpha-Form (ca. 36 %) und der Beta-Form (ca. 64 %) der Pyranoseformen vor. Die Furanose-Formen sind zwar in der unteren Abbildung in Klammern auch angegeben, aber ihre Existenz ist vernachlässigbar.

**3.1 Ergänzen Sie anhand des oben stehenden Textes die Prozentangaben, die Namen (incl. „α“ oder „β“) und die fehlende HAWORTH-Formel. Hinweis: Es gilt die „FLOH“-Regel: FISCHER links ≙ oben bei Harworth!**

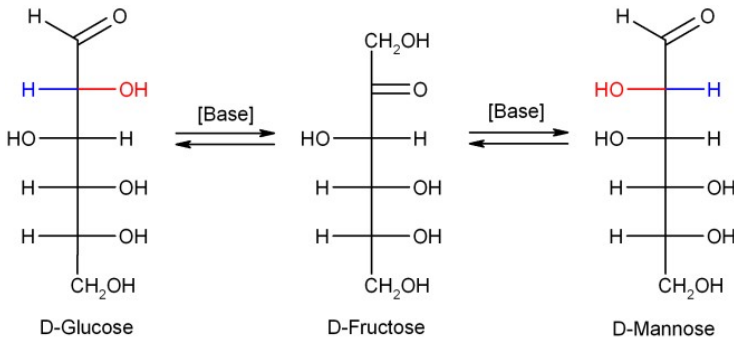


**Abb. 3.1:** Gleichgewichte zwischen verschiedenen D-Glucose-Formen

Fällt man bei Raumtemperatur aus einer wässrigen Lösung Glucose aus, so fällt sie interessanterweise ausschließlich als α-D-Glucose bzw. α-D-Glucose-Monohydrat aus. Die Kristallisation von β-D-Glucose erfordert entweder eine höhere Fällungstemperaturen oder ein anderes Lösungsmittel als Wasser.

Die Umwandlung zwischen den beiden Anomeren kann im Polarimeter beobachtet werden, da reine  $\alpha$ -D-Glucose einen spezifischen Drehwinkel von  $+112,2^{\circ} \cdot \text{ml} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  hat, reine  $\beta$ -D-Glucose von  $+17,5^{\circ} \cdot \text{ml} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ . Hat sich nach einer gewissen Zeit das Gleichgewicht eingestellt, liegt ein Drehwinkel von  $+52,7^{\circ} \cdot \text{ml} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  vor. Diese Veränderung des Drehwinkels wird als **Mutarotation** bezeichnet. Durch Zugabe von Säure oder Base kann diese Umwandlung massiv beschleunigt werden. Die Gleichgewichtseinstellung läuft über die offenkettige Aldehyd-Form.

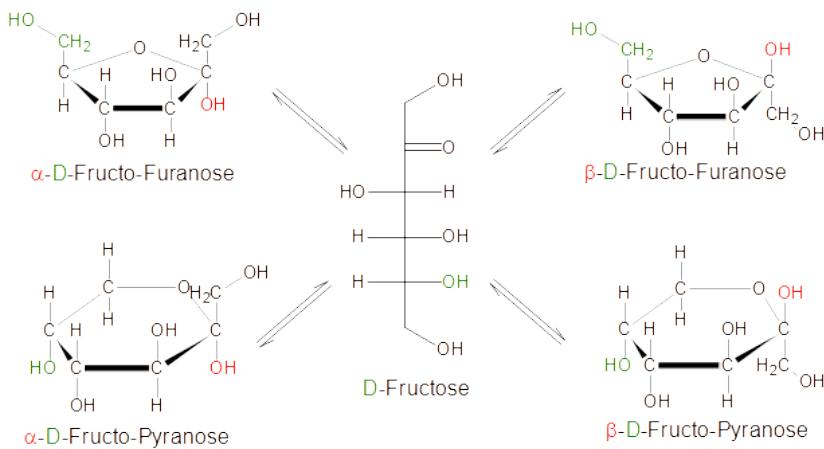
Doch damit nicht genug. Es gibt nicht nur Gleichgewichte zwischen verschiedenen Anomeren, Ringformen und der offenkettigen Form. Die meisten Zucker können über spezielle chemischen Reaktionen zu anderen Zuckern reagieren, die sich in der Stellung der OH-Gruppen oder der Carbonylgruppe unterscheiden. So existieren in wässrigen Glucose-Lösungen beispielsweise folgende pH- und Temperaturabhängige Gleichgewichte, deren Einstellung z.B. durch Basen beschleunigt wird, ansonsten aber viele Wochen dauert.



**Abb. 3.3:** Gleichgewichtsreaktion zwischen D-Fructose, D-Mannose und D-Glucose. Beachten Sie, dass sich Mannose von Glucose nur in der Stellung einer OH-Gruppe unterscheidet. Nur bei ta-tü-ta-ta-Konfiguration spricht man von „Glucose“ („ta-tü-ta-ta“ = D-Glucose; „tü-ta-tü-tü“ = L-Glucose) die anderen Stellungsisomere haben andere Namen (z.B. „Mannose“)!

Eine Glucose-Lösung enthält also nach der Gleichgewichtseinstellung immer auch D-Fructose und D-Mannose.

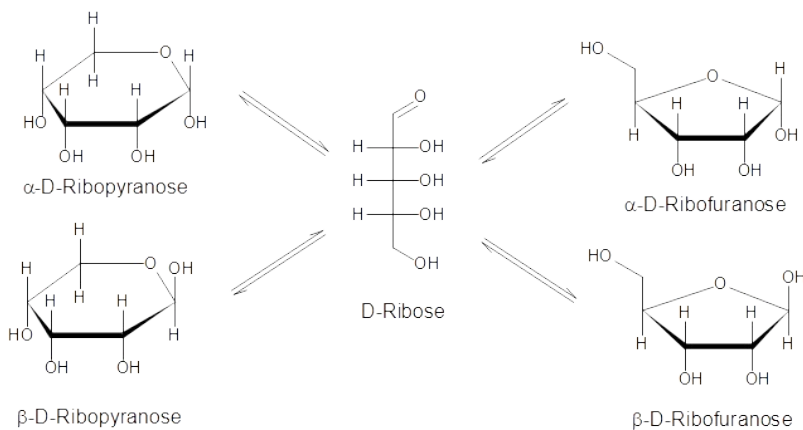
**4. Weitere wichtige Zucker und ihre Ringschlüsse**



**Abb. 4.1:** Mögliche Ringschlüsse bei der D-Fructose

**Fructose**

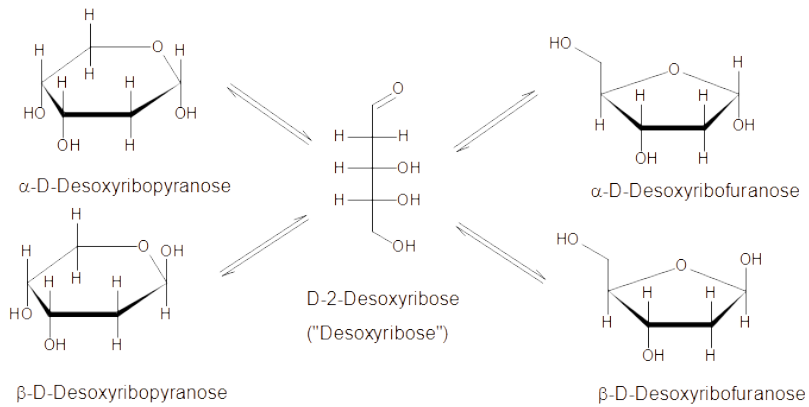
Fructozucker ist eine Ketohexose (Keton mit 6 C-Atomen), und besitzt dieselbe Summenformel wie Glucose:  $C_6H_{12}O_6$  bzw.  $C_6(H_2O)_6$ . Auch hier steht die offenkettige Form mit den zyklischen Formen im Gleichgewicht. Neben den Fructo-Pyranosen sind hier jedoch auch die Fructo-Furanosen von Bedeutung. Im Gleichgewicht beträgt das Verhältnis Fructo-Pyranose zu Fructo-Furanose ca. 70:30.



**Abb. 4.2:** Mögliche Ringschlüsse bei der D-Ribose

**Ribose**

Ribose kann in wässriger Lösung unter Bildung eines Halbacetals als Fünfering (Furanose) oder als Sechsering (Pyranose) vorliegen. Bei 31 °C liegt das Molekül zu 58,5 % in der  $\beta$ -D-pyranoiden, zu 21,5 % in der  $\alpha$ -D-pyranoiden, zu 13,5 % in der  $\beta$ -D-furanoiden, zu 6,5 % in der  $\alpha$ -D-furanoiden und zu 0,05 % in der offenkettigen Form vor. In RNA findet sich ausschließlich die  $\beta$ -Furanose-Form.



**Abb. 4.3:** Mögliche Ringschlüsse bei der D-Desoxyribose

### Desoxyribose

Bei gelöster **Desoxyribose** dominieren mit ca. 75% die Pyranoseformen gegenüber den Furanoseformen (ca. 24%). Die offenkettige Form ist nur zu 0,7% in wässriger Lösung anzutreffen.

In der DNA ist sie in Form der  $\beta$ -Furanose verbaut. Das Fehlen der OH-Gruppe am C<sub>2</sub>-Atom, bewirkt, dass die DNA räumlich flexibler gebaut ist und eine Doppelhelixstruktur energetisch begünstigt wird.

**4.1** Bei Tetrosen und Triosen existieren keine Ringformen, sie treten ausschließlich offenkettig auf. Begründen Sie!

**4.2** Obwohl Zucker wie D-Glucose oder D-Ribose fast ausschließlich in der Ringform vorliegen, verläuft die Silberspiegelprobe und die Fehling-Probe positiv. Begründen Sie!