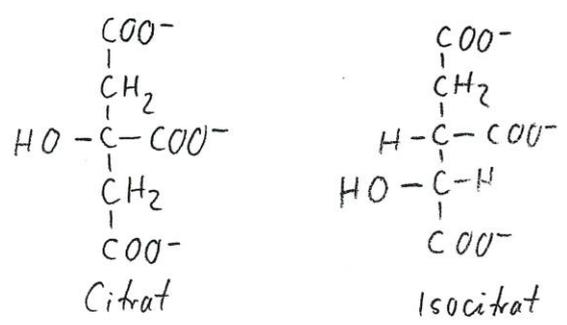
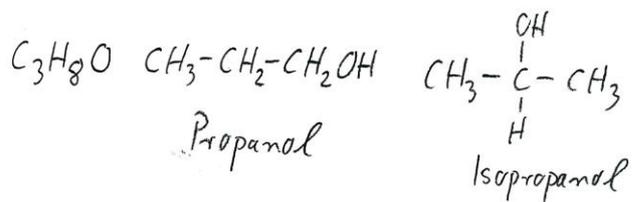
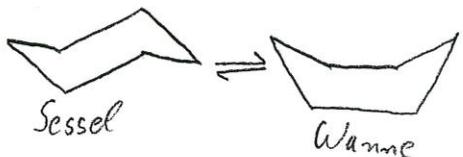


Konstitutionsisomerie = Strukturisomerie

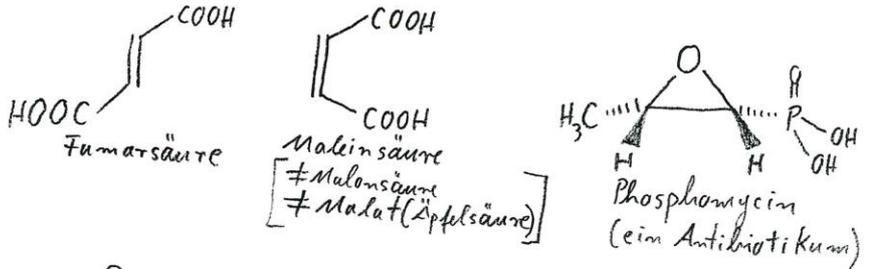


Stereoisomerie

① Konformationsisomerie



② Konfigurationsisomerie \rightarrow cis-trans-Isomerie

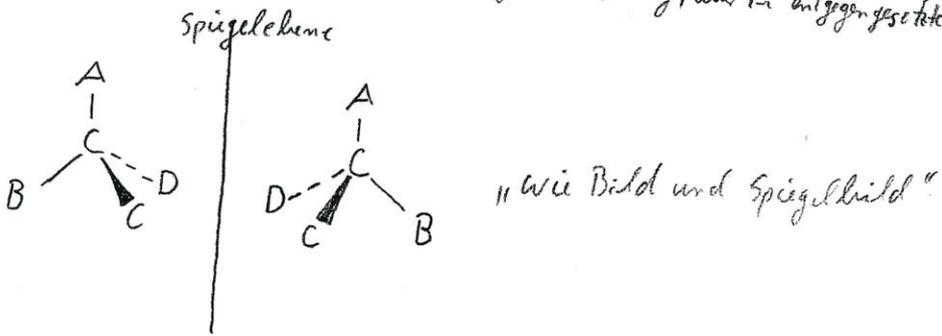


③ Konfigurationsisomerie \rightarrow Enantiomere

(enantios, gr.: entgegengesetzt)
 Def.: keine Spiegelebene durch das Molekül \rightarrow das Molekül ist chiral (cheir, gr.: Hand)
 meistens: asymmetrische Kohlenstoff (4 unterschiedliche Substituenten) \rightarrow Chiralitätszentrum
 asymmetrische Kohlenstoff für Chiralität nicht unbedingt erforderlich: Hände, Ohren, Schrauben, Wendeltreppe, DNA
Racemat = racemisches Gemisch = Gemisch beider Enantiomere (racemus, lat.: Weinstocke, Traubensäure = Racemat der Weinsäure)

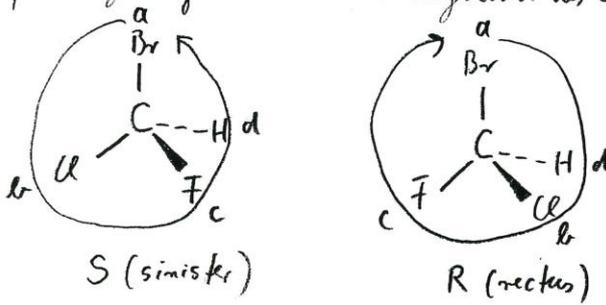
chemische Eigenschaften von Enantiomeren identisch
 meisten physikalischen Eigenschaften identisch, unterschiedlich sind aber:

- Form der Kristalle
 - Bindung an chirale Rezeptoren
 - Drehung der Schwingungsebene von polarisiertem Licht (optische Aktivität)
 - $R-(+)$ -Carvon \rightarrow Kümmel-Aroma
 - $S-(-)$ -Carvon \rightarrow Krauseminze-Aroma
 - ⊙ rechts-drehend $\rightarrow (+)$ -Enantiomer
 - ⊙ links-drehend $\rightarrow (-)$ -Enantiomer
- Drehrichtung nicht aufgrund der R/S-Konfiguration vorhersagbar
 Enantiomere drehen um gleichen Betrag, aber in entgegengesetzte Richtung



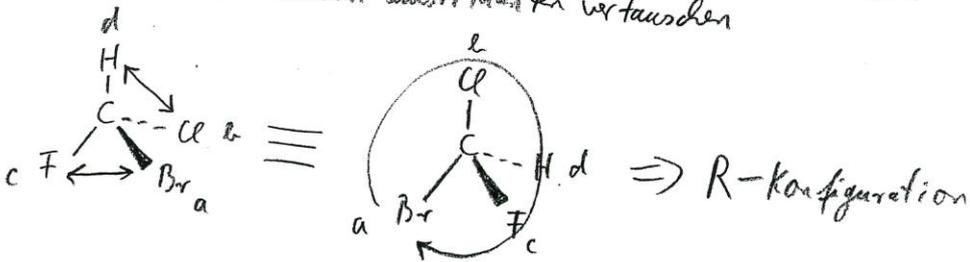
Bestimmung der absoluten Konfiguration

Sequenzregel: Je höher die Ordnungszahl der Substituenten, desto höher die Priorität



wenn Molekül nicht passend gerechnet ist:

1. Bestimmung der Prioritäten
2. zwei Substituenten so austauschen, daß d nach hinten
3. die beiden anderen Substituenten vertauschen



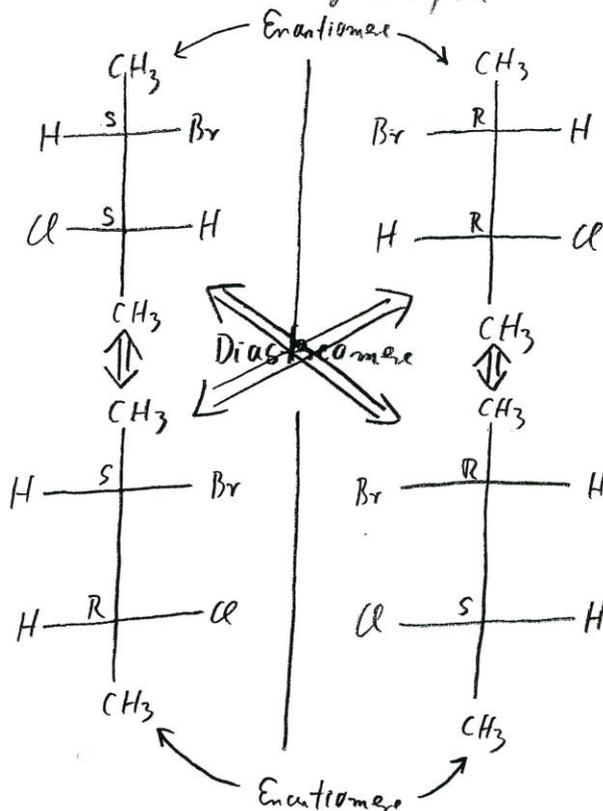
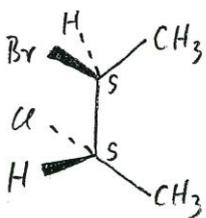
④ Konfigurationsisomerie → Diastereomere (dia, gr.: jenseits)

mehere Chiralitätszentren

nicht wie Bild und Spiegelbild → man erhält nur Enantiomere, wenn alle Chiralitätszentren geändert werden

⇒ alle D-Zucker sind Diastereomere

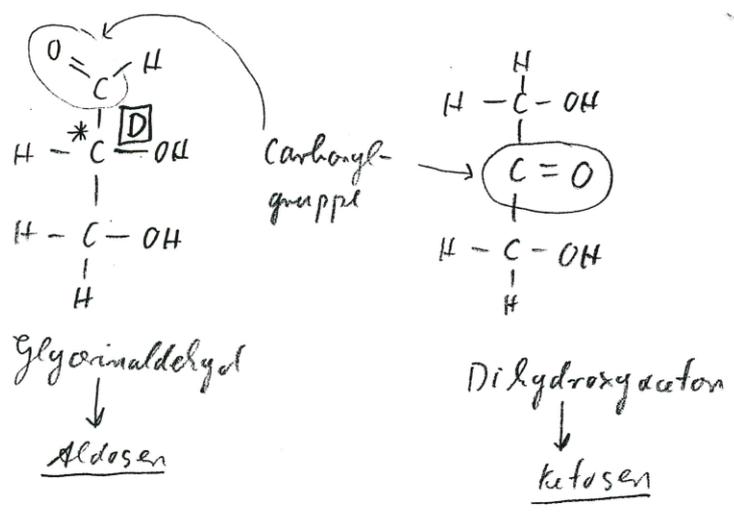
unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften



FISCHER-Projektion

Zucker = Aldehyde oder Ketone mit mindestens 2 Hydroxylgruppen

einfachste Zucker:



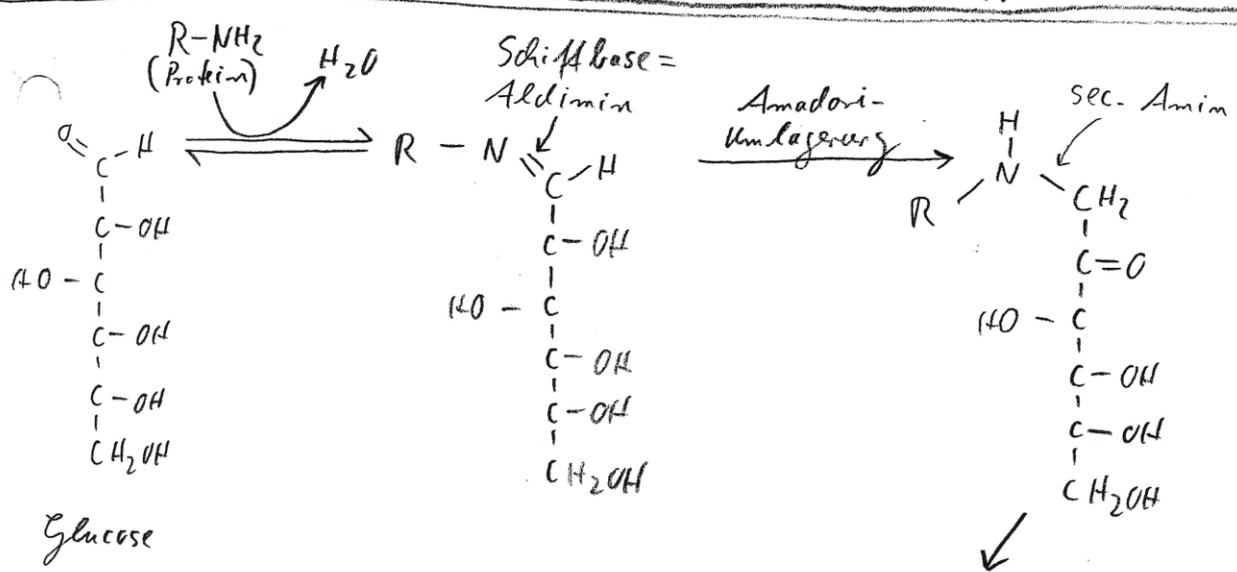
D- und L-Reihe

Man könnte für jedes asymmetrische Kohlenstoffatom die absolute Konfiguration nach der S/R-Nomenklatur angeben.

Man tut es aber nur für das am weitesten von der Carbonylgruppe entfernte asymmetrische Kohlenstoffatom und verwendet die D/L-Nomenklatur (historisch in Beziehung zur Weinsäure).

D (dexter) rechts in der Fischerprojektion
L (laevus) links " " " "

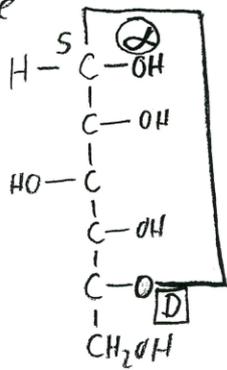
Fast alle natürlichen Zucker gehören zur D-Reihe.



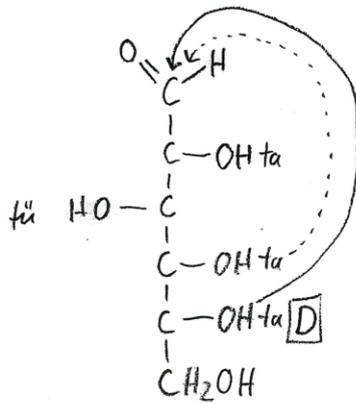
Hämoglobin A_{1c} bei Diabetes mellitus

Ergänzung zu "Typische Reaktionen der Glucose"

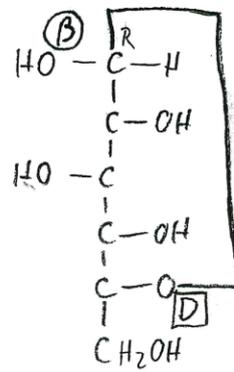
Glucose



36,4%
+ 112°



0,003%



63,6%
+ 18,7° + 52,7° im Gleichgewicht

Zyklische
Halbacetale
(eine OH-Gruppe frei)

4

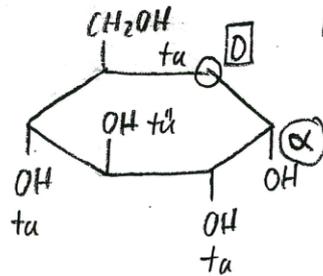
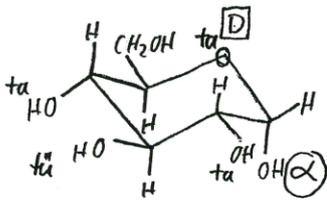
neues Chiralitätszentrum entsteht durch Zyklisierung

→ Epimere = Diastereomere, die sich nur an einem Chiralitätszentrum unterscheiden
Bei Zuckern werden diese Epimere als Anomere bezeichnet

→ anomere Kohlenstoff in α - oder β -Konfiguration (man könnte genauso S/R verwenden)

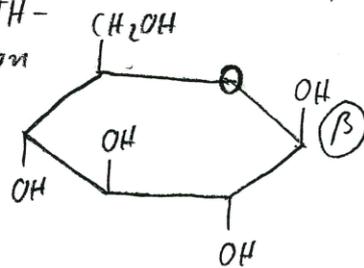
Mutarotation

α -Glucose (kristallisiert aus H_2O) in H_2O lösen: + 112° → 52,7°
 β -Glucose (kristallisiert aus Emigräne) in H_2O lösen: + 18,7° → 52,7°

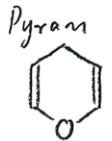


α -D-(+)-Glucopyranose

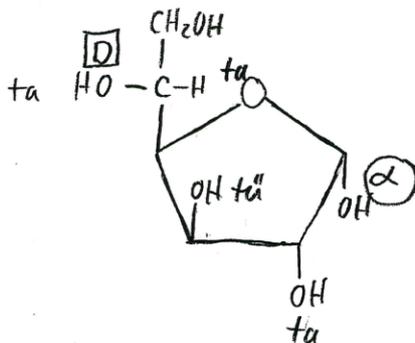
HAWORTH-Projektion



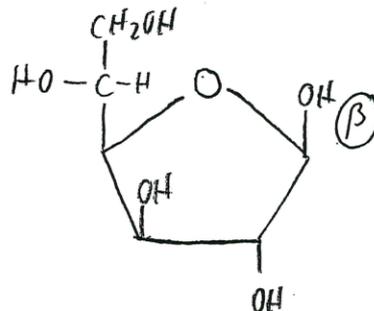
β -D-(+)-Glucopyranose



Pyranose



α -D-(+)-Glucofuranose



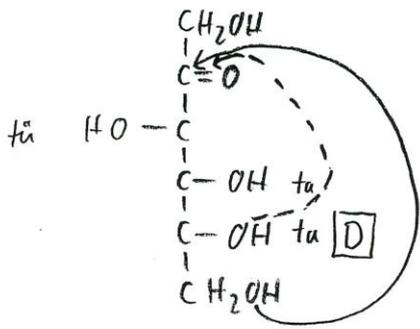
β -D-(+)-Glucofuranose



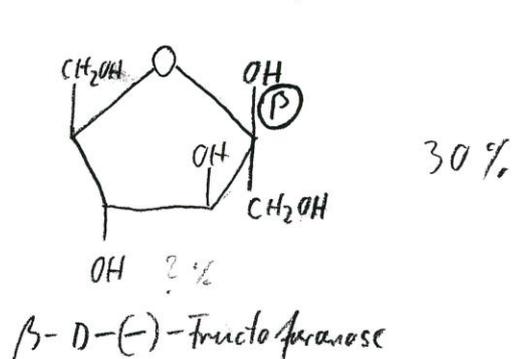
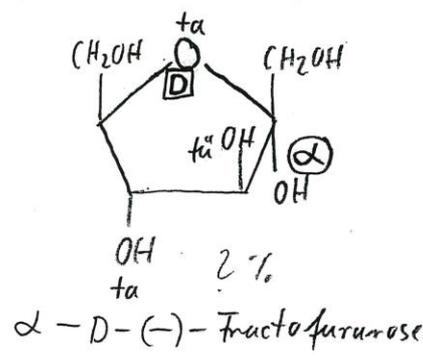
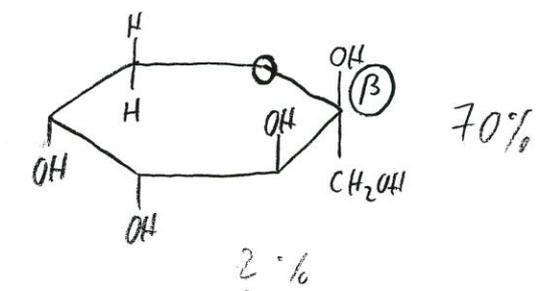
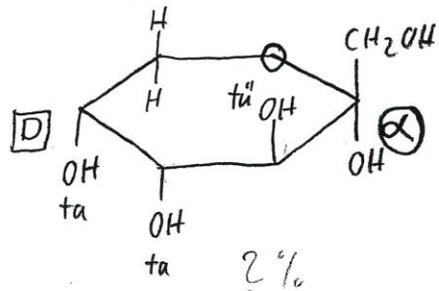
Furanose

Glucose liegt fast nur als Pyranose vor.

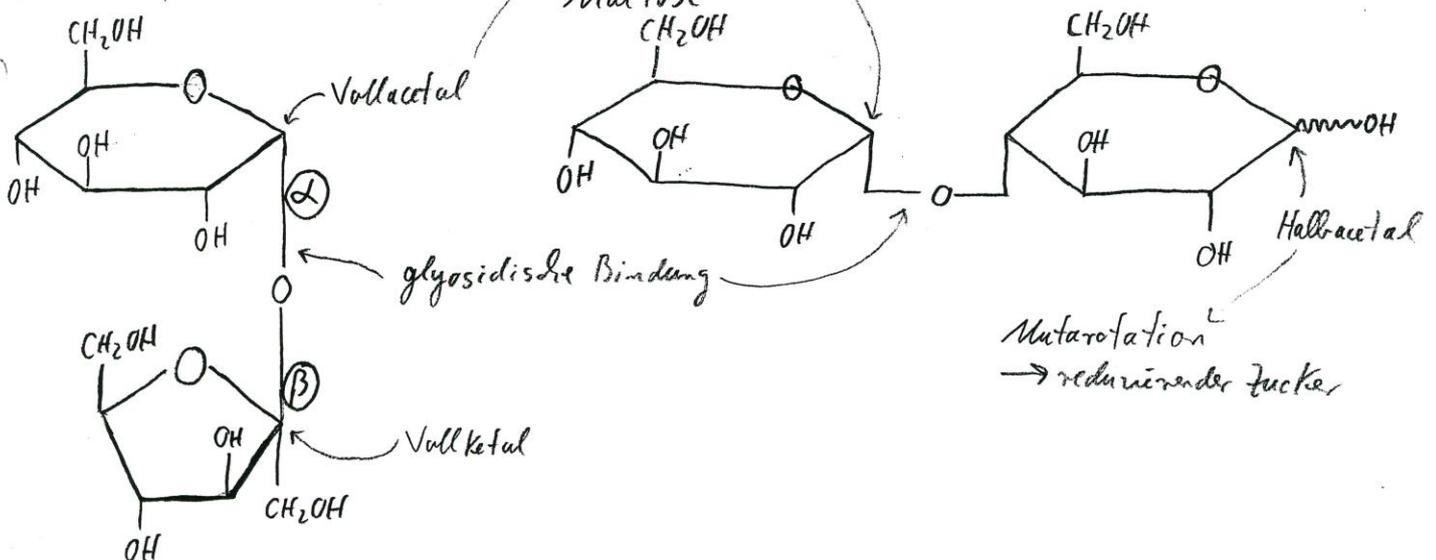
Fructose



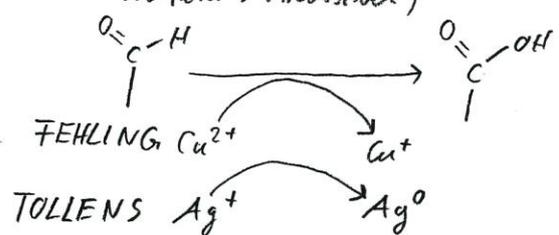
Zyklische
Halbketale



Saccharose



Keine Mutarotation (Bildung des Vollacetals und Vollketals irreversibel)
→ nicht-reduzierender Zucker

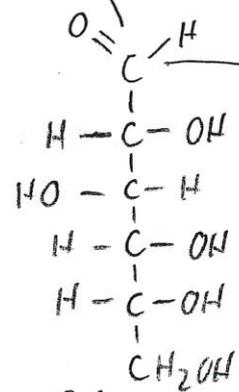
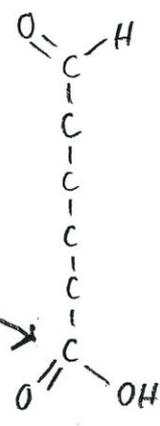


Typische Reaktionen der Glucose

Glucosäure (Pentosephosphatzyklus)



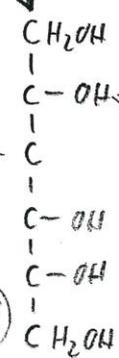
Glucuronsäure (Entgiftung in Leber; Glycosaminoglycane)



2x Ox

Red

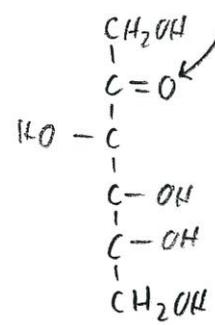
NADPH → NADP⁺



NAD⁺ → NADH

Polyol-Weg im Sauerstoff

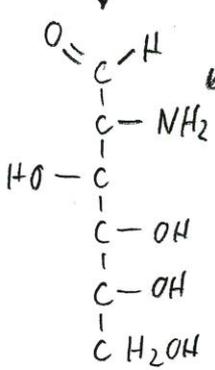
Sorbitol = Sorbit (ein Zuckeralkohol)



Fructose

Fructose-6-P

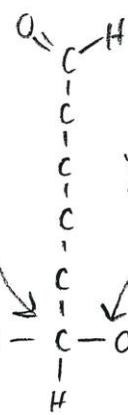
gln → glu



Glucosamin (ein Aminozucker)

Glycoproteine
Glycolipide
Glycosaminoglycane

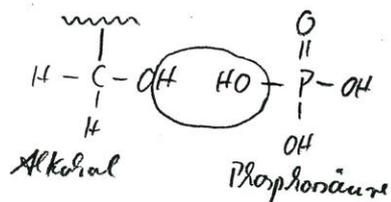
ATP → ADP



Glucose-6-Phosphat

Phosphorsäure-Ester

Formal:



H₂O

Übersicht: Typen von Isomerien

Konstitutionsisomerie (Strukturisomerie)

Konstitutionsisomere sind Moleküle, die dieselbe Summenformel besitzen, sich aber in der Reihenfolge unterscheiden, in der die Atome aneinander gebunden sind.
Konstitutionsisomere können völlig unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen.

Stereoisomerie

Stereoisomere sind Moleküle, deren Atome in derselben Reihenfolge aneinander gebunden sind, sich aber in deren räumlichen Anordnung unterscheiden.

Es werden zwei Haupttypen von Stereoisomeren unterschieden:

Konformationsisomere und Konfigurationsisomere.

Die Konfigurationsisomere werden weiter unterteilt in *cis-trans*-Isomere, Enantiomere und Diastereomere. Epimere und Anomere sind spezielle Diastereomere.

Konformationsisomerie

Konformationsisomere entstehen durch Bewegungen um drehbare Bindungen und existieren in unterschiedlicher Ausprägung für die allermeisten Moleküle. Man spricht von den verschiedenen Konformationen eines Moleküls. Die verschiedenen möglichen Konformationen können mehr oder weniger leicht ineinander übergehen, so dass sich in Lösung ein Gleichgewicht einstellt, in dem die energetisch günstigsten am häufigsten vertreten sind.

Konfigurationsisomerie

Konfigurationsisomere sind Moleküle, deren Atome in derselben Reihenfolge aneinander gebunden sind, sich aber in ihrer räumlichen Anordnung unterscheiden, dass die Moleküle nicht durch Rotation um Einfachbindungen ineinander übergeführt werden können (im Gegensatz zur Konformationsisomerie). Für eine gegenseitige Umwandlung müssen Atombindungen getrennt und wieder geschlossen werden. Konfigurationsisomere gehen daher in der Regel nicht spontan ineinander über und können als stoffliche Individuen isoliert und charakterisiert werden.

cis-trans-Isomere

cis-trans-Isomere (*cis*, lateinisch: diesseits; *trans*, lateinisch: jenseits) liegen vor, wenn zwei Substituenten entweder auf derselben Seite oder auf den entgegengesetzten Seiten eines nicht frei drehbaren Strukturelements (Doppelbindung oder Ringsystem) stehen. *cis-trans*-Isomere besitzen unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften.

Enantiomere

Zwei Moleküle, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten und nicht zur Deckung gebracht werden können, bezeichnet man als **Enantiomere** (*enantios*, griechisch: entgegengesetzt). Strukturen, die prinzipiell als Enantiomeren-Paar vorliegen können, nennt man **chiral** (*cheir*, griechisch: Hand). Ein Gemisch, das beide Enantiomere einer chiralen Verbindung zu gleichen Teilen enthält, bezeichnet man als **Racemat** (*racemus*, lateinisch: Weintraube; die Traubensäure ist das Racemat der Weinsäure). Die meisten chiralen organischen Verbindungen besitzen ein Kohlenstoffatom, das vier unterschiedliche Substituenten trägt. Ein derartiges Kohlenstoffatom wird als **asymmetrisches Kohlenstoffatom** bezeichnet, es stellt ein **Chiralitätszentrum** dar. Chiralitätszentren werden in Formeln häufig mit einem Stern gekennzeichnet.

Die Bestimmung der **absoluten Konfiguration** eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms, erfolgt mit Hilfe der **R-S-Sequenzregel**. Die ältere **D,L-Nomenklatur** ist bei Zuckern und Aminosäuren üblich. Außerdem üblich ist die **α,β -Nomenklatur** für das anomere Kohlenstoffatom der Zucker.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der beiden Enantiomere einer chiralen Verbindung sind weitestgehend identisch. Unterschiede bestehen hinsichtlich der Form der Kristalle, dem Verhalten gegenüber anderen chiralen Strukturen (Ligand-Rezeptor-Bindung) und der Drehung von polarisiertem Licht.

Wird die Schwingungsebene des Lichts beim Durchlaufen einer Lösung eines Enantiomers nach rechts (im Uhrzeigersinn) gedreht, bezeichnet man es als **rechtsdrehendes** oder als **(+)-Enantiomer**. Erfolgt eine Drehung nach links, bezeichnet man es als **linksdrehendes** oder **(-)-Enantiomer**. Generell werden Substanzen, die zu einer solchen **optischen Drehung** führen, als **optisch aktiv** bezeichnet. Wichtig ist, dass aufgrund der **R-S-Sequenzregel** keine Vorhersage möglich ist, in welche Richtung die Drehung erfolgt. Das **R-Enantiomer** führt also nicht zwangsläufig zu einer Rechtsdrehung und das **S-Enantiomer** nicht zwangsläufig zu einer Linksdrehung. Auch ist der Betrag des Winkels, um den die Drehung erfolgt, nicht ohne weiteres vorhersagbar. Immer gilt jedoch, dass die beiden Enantiomere das Licht um den gleichen Betrag in entgegengesetzte Richtung drehen. Die optische Drehung eines Racemats ist daher Null. Richtung und Betrag der optischen Drehung eines reinen Enantiomers sind substanzspezifische Konstanten und werden unter standardisierten Bedingungen als **spezifische Drehung** (Formelzeichen α) angegeben.

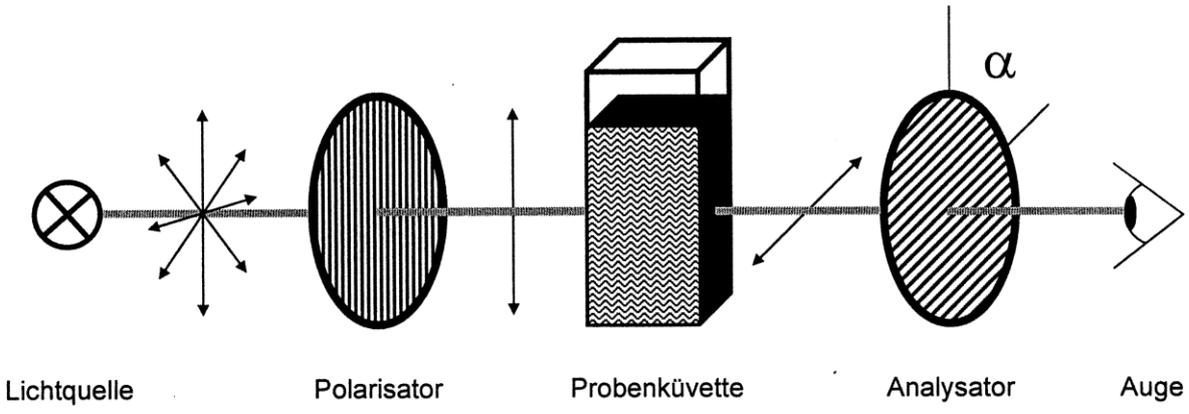
Diastereomere

Diastereomere (*diastereoisomere*, griechisch: jenseits) könne auftreten, wenn ein Molekül mehrere Chiralitätszentren besitzt. Diastereomere unterscheiden sich hinsichtlich der absoluten Konfiguration an den einzelnen Chiralitätszentren, verhalten sich aber nicht wie Bild und Spiegelbild (sind also keine Enantiomere). **Ein Molekül mit mehreren Chiralitätszentren kann nur in sein Enantiomer überführen werde, wenn die Konfiguration aller Chiralitätszentren geändert wird.** Trotz ihrer Ähnlichkeit sind Diastereomere prinzipiell unterschiedliche Verbindungen, die sich in sämtlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden.

Epimere sind Diastereomere, die sich nur in der Konfiguration eines einzigen Chiralitätszentrums unterscheiden.

Anomere sind Epimere, die in Folge der Mutarotation bei Zuckern entstehen. Das entsprechende asymmetrische Kohlenstoffatom wird als **anomeres Kohlenstoffatom** bezeichnet.

Konstitutionsisomere	besitzen dieselbe Summenformel, unterscheiden sich aber in der Reihenfolge, in der die Atome aneinander gebunden sind
Stereoisomere	Moleküle, deren Atome in derselben Reihenfolge aneinander gebunden sind, sich aber in deren räumlichen Anordnung unterscheiden
Konformationsisomere	entstehen durch reversible Bewegungen um drehbare Bindungen
Konfigurationsisomere	Atome sind zwar in derselben Reihenfolge aneinander gebunden, unterscheiden sich aber derart in ihrer räumlichen Anordnung, dass die Moleküle nicht durch Rotation um Einfachbindungen ineinander übergeführt werden können
<i>cis-trans</i> -Isomere	Zwei Substituenten stehen entweder auf derselben Seite oder auf den entgegengesetzten Seiten eines nicht frei drehbaren Strukturelements (meist einer Doppelbindung)
Enantiomere	verhalten sich wie Bild und Spiegelbild
Diastereomere	besitzen mehrere Chiralitätszentren; verhalten sich nicht wie Bild und Spiegelbild
Epimere	Diastereomere, die sich nur in der Konfiguration eines Chiralitätszentrums unterscheiden
Anomere	Epimere bei Zuckern, die durch die Bildung zyklischer Formen entstehen



Eine Zusammenstellung funktioneller Gruppen, die sie durch o.g.

Vorlesung und ggf. auch ein bißchen weiter geleiten sollte

A.) Gesättigte Verbindungen

R-Z	Z = H	Alkan
	= Hal	Halogenalkan
	= OH	Alkohol
	= OR	Ether
	= SH	Thiol (Mercaptan)
	= SR	Sulfid (Thioether)
	= NH ₂	primäres Amin
	= NHR	sekundäres Amin
	= NR ¹ R ²	tertiäres Amin

$\begin{matrix} \text{R} & \text{C} & \text{R}' \\ \text{Y} & & \text{Y} \end{matrix}$ Y = OH Z = OH Aldehydhydrat (R'≠H); Ketonhydrat (R'≠H)

Y = OH Z = OR Halbacetat (R'≠H); Halbketal (R'≠H)

Y = OR Z = OR Acetal (R'≠H); Ketal (R'≠H)

Y = SR Z = SR Thioacetal (R'≠H); Thioketal (R'≠H)

$\begin{matrix} \text{OR} \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR} \\ \text{OR} \end{matrix}$ Orthoester

B.) Ungesättigte Verbindungen

B1) C=C- oder C≡C-Bindungen

R-CH=CH-R Alken (Olefin)

R-CH=CH-CH=CH-R konjugiertes Dien

R-CH=C=CH-R Allen

R-C≡C-R Alkin

 oder  Benzol

R¹R²C=C=O Keten

R-CH=C-Z Z = OH Enol

Z = OR Enolether

Z = O₂C-R' Enolester

Z = NR₂ Enamin

B2) C=O-Bindungen

R-(C=O)-Z Z = H Aldehyd

= R' Keton

= Cl Carbonsäurechlorid

= OH Carbonsäure

= OR Carbonsäureester (cyclisch: Lacton)

= NH₂; NHR; NR¹R² Carbonsäureamid (primär, sekundär, tertiär; cyclisch: Lactam)

= NH-C(=O)-R Carbonsäureimid

= O₂C-R Carbonsäureanhydrid

R-O-(C=O)-Z Z = Cl Chlorkohlensäureester

= OH

Kohlensäurehalbester (instabil)

= OR Kohlensäureester

= NH₂; NHR; NR¹R² Carbamidsäureester (Carbamat)

R¹R²N-(C=O)-NR³R⁴ subst. Harnstoff

B3) C=N- und C=N-Bindungen

R-CH=N-R' Aldimin (Schiffbase)

R¹R²C=N-R³ Ketimin

R-CH=N-OH Oxim

R-CH=N-NH₂ Hydrazon

$R^1R^2C=N-NH-C(=O)-NH_2$ Semicarbazon

$R^1-C(=NR^2)-NR^3R^4$ Amidin

$R-N=C=O$ Isocyanat

$R-N=C=N-R'$ Carbodiimid

$R-N=N=N$ Azid

$R^1R^2C=N=N$ Diazoalkan

$R-N=N-R'$ Azoverbindung

$Ar-N=N^+X^-$ Diazoniumsalz

$R-C=N$ Nitril

B4) N=O-Bindung

$R-N=O$ Nitroverbindung

$R-N^+O^-$ Nitroverbindung

$R-O-N=O$ Alkylnitrit

$R-O-N^+O^-$ Alkylnitrat

B5) S=O-Bindung

$R-S^+R'$ Sulfoxid

$R-S^+R'$ Sulfon

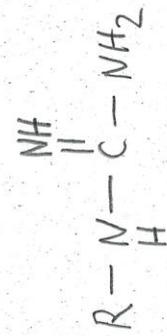
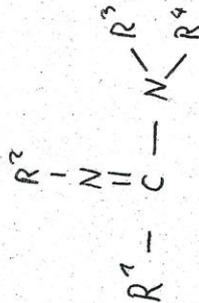
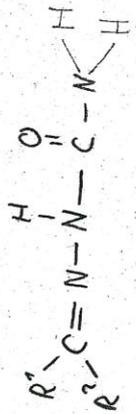
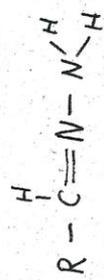
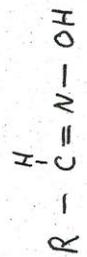
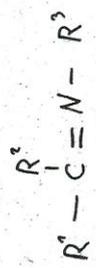
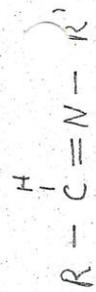
$R-S(=O)OH$ Sulfonsäure

$R-S(=O)OR'$ Sulfonat (Sulfonsäureester)

$R-S(=O)Cl$ Sulfonsäurechlorid

$R-S(=O)NR^1R^2$ Sulfonamid

$RO-S(=O)OR'$ Sulfat



Aldehydin (Schiffbase)

Ketimmin

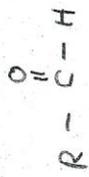
Oxim

Hydraron

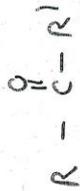
Semicarbazon

Amidin

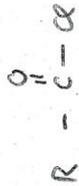
Guanidin



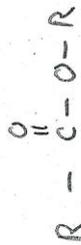
Aldehyd



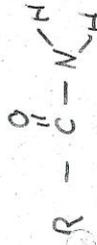
Keton



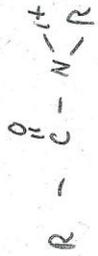
Carbonsäurechlorid



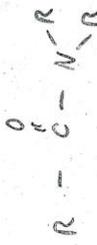
Carbonsäureester (cyclisch: Lacton)



Carbonsäureamid, primär

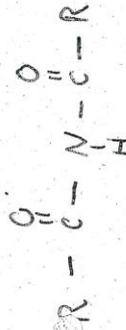


" sekundär

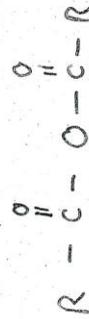


" tertiär

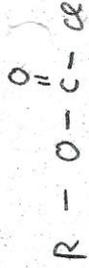
(cyclisch: Lactam)



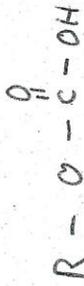
Carbonsäureimid



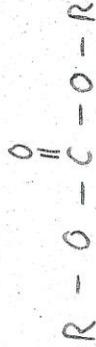
Carbonsäureanhydrid



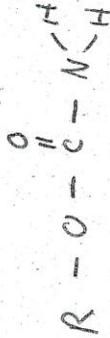
Chlorcarbonsäureester



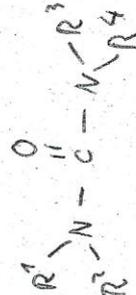
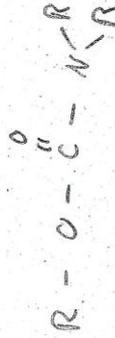
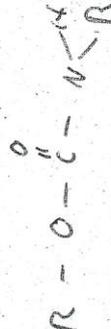
Kohlensäureester (instabil)



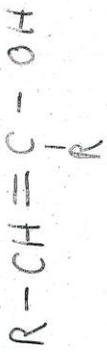
Kohlensäureester



Carbonsäureester
(Carbamat)



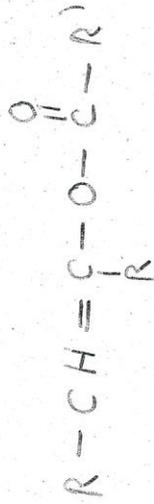
substituierte Harnstoff



Enol



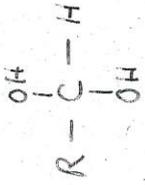
Enolether



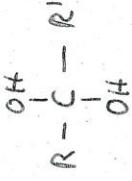
Enoläther



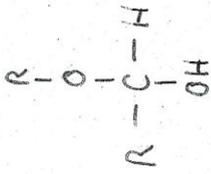
Enamin



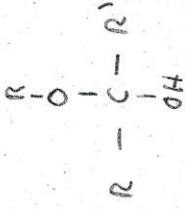
Aldehydhydrat



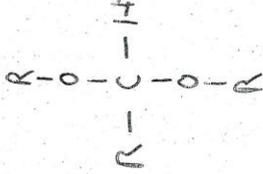
Ketonhydrat



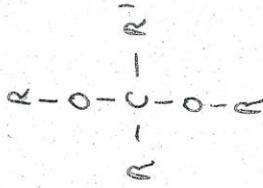
Halbacetal



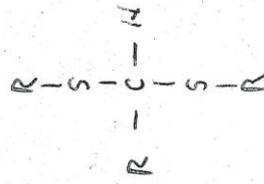
Halbacetal



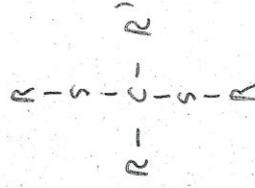
(Voll-) Acetal



(Voll-) Ketal



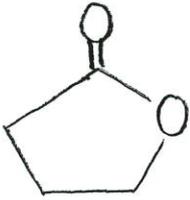
Thioacetal



Thioacetal

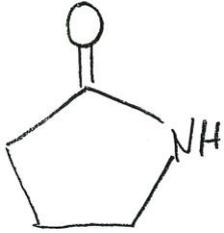


zyklischer Ether



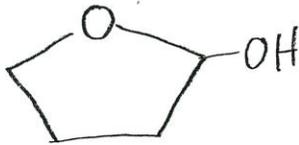
zyklischer Ester = Lacton

z.B. Pentosephosphatweg: 6-Phosphogluconolacton =
Glucuronsäure-Lacton-6-Phosphat

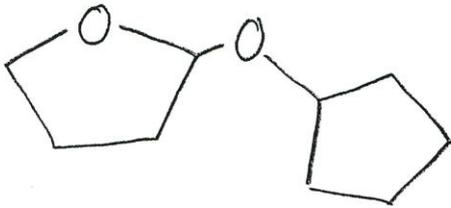


zyklisches Amid = Lactam

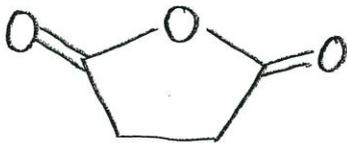
z.B. β -Lactam-Antibiotika: Penicillin, Ampicillin etc.



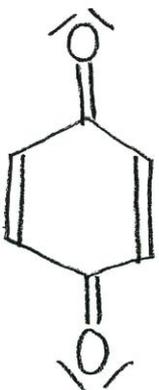
zyklisches Halbacetal
z.B. Glucose



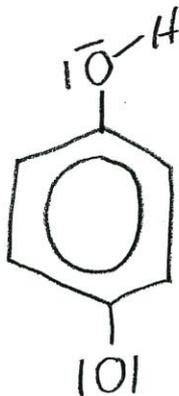
zyklisches (Voll-)Acetal
z.B. Saccharose



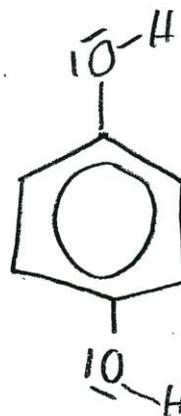
zyklisches Anhydrid



Chinon



Semichinon (Radikal!)



Hydrochinon



Pyridin: Nicotinsäure

NAD⁺
NADP⁺

Pyridoxalphosphat = PALP
= Vit. B₆



Pyrrrol: Porphyrin, Häm

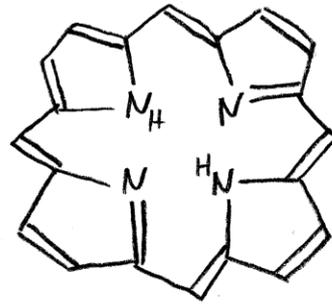
Cytochrom



Pyrrolidin: Prolin



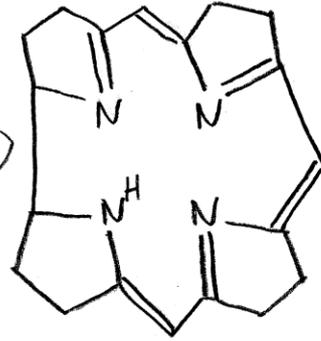
Pyrimidin: U, T, C



Porphyrin
(enthält 4x Pyrrrol):

Häm

Zentralatom Fe

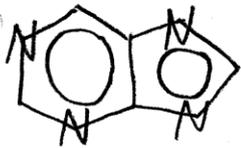


Corrin

(enthält 4x Pyrrrol):

Vit. B₁₂

Zentralatom Co

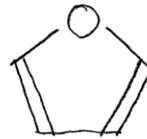


Purin: A, G

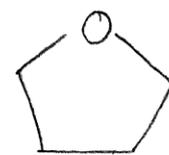
Harnsäure



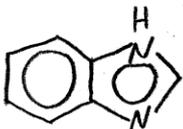
Imidazol: Histidin



Furan

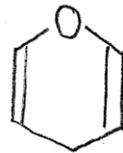


Tetrahydrofuran

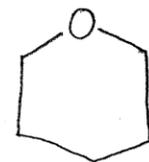


Benzimidazol:

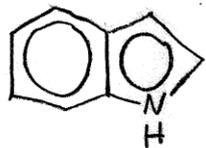
Vit. B₁₂ (zusätzlich zu Corrin)



Pyran



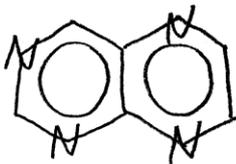
Tetrahydropyran



Indol: Tryptophan

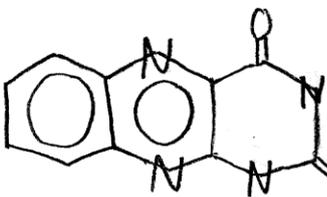


Thiazol: Thiamin = Vit. B₁ (enthält zusätzlich Pyrimidin)



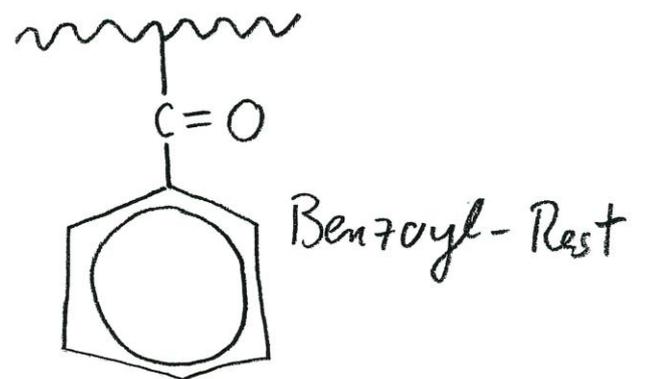
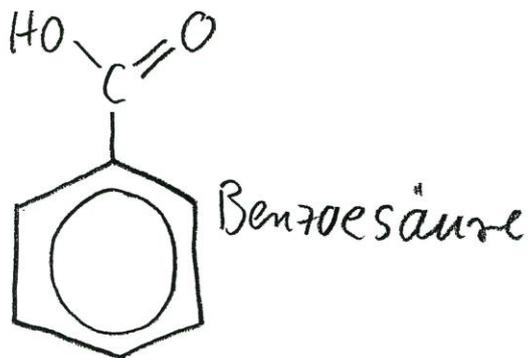
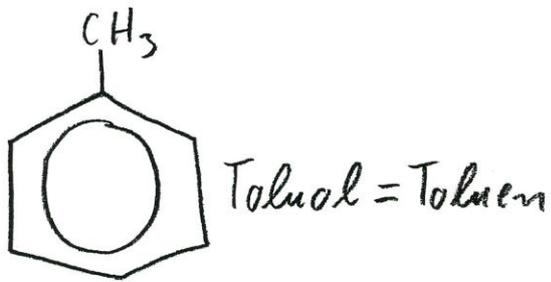
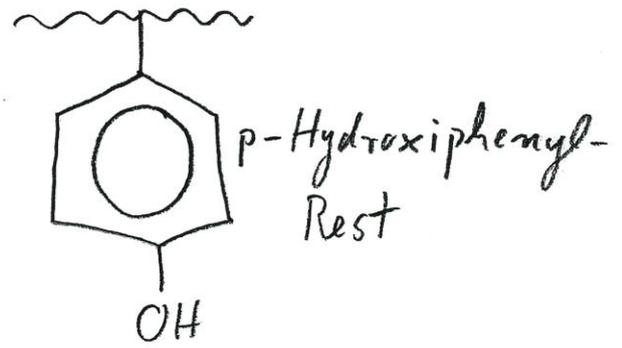
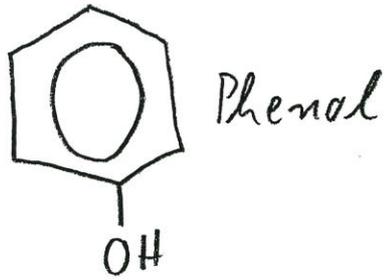
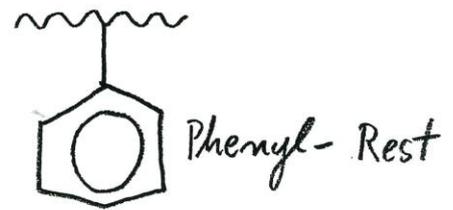
Pteridin: Folsäure (Vit. B₂-Komplex)

Tetrahydrobiopterin (Adrenalin-Synthese)



Isoalloxazin: Riboflavin (Vit. B₂-Komplex)
(abgeleitet vom Pteridin)

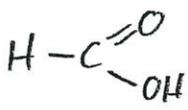
FAD, FMN



Säure

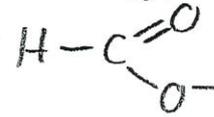
Konjugierte Base = Anion

Ameisensäure

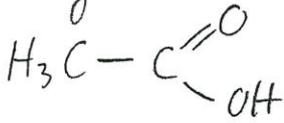


selten an biochemischen Reaktionen beteiligt, z. B. N¹⁰-Formyl-Tetrahydrofolat

Formiat

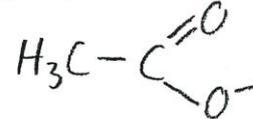


Essigsäure

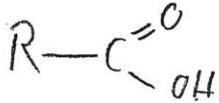


vgl. Acetyl-CoA

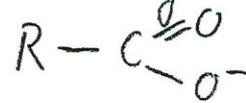
Acetat



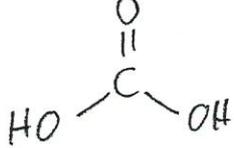
Carbonsäure



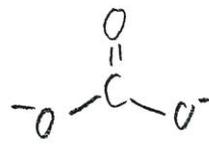
Carboxylat



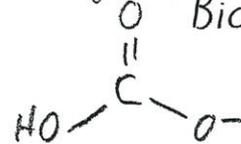
Kohlensäure



Carbonat

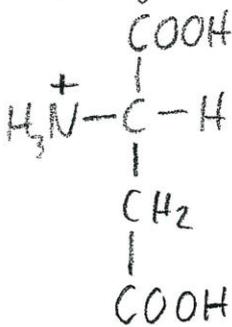


Hydrogencarbonat = Bicarbonat

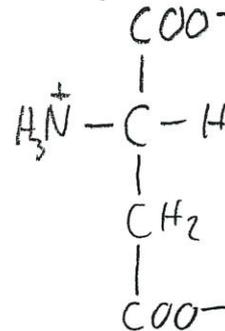


Asparaginsäure

proteinogene Aminosäure

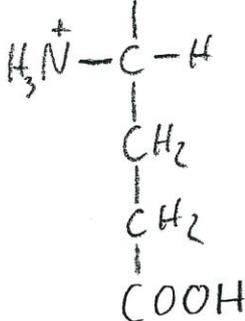


Aspartat

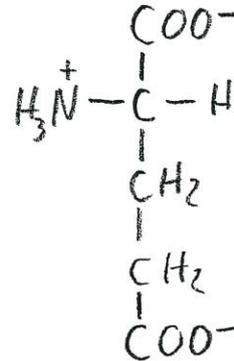


Glutaminsäure

proteinogene Aminosäure



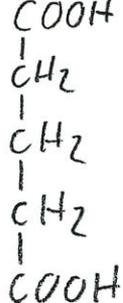
Glutamat



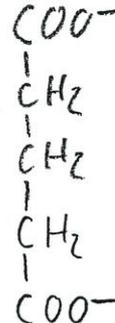
CAVE

Glutarsäure

vgl. α -Ketoglutarat (Citrat-Zyklus)

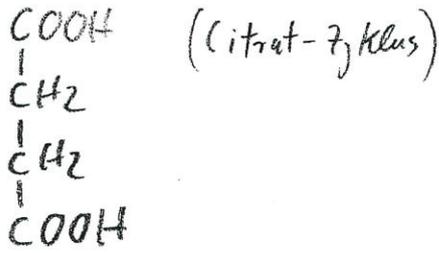


Glutarat

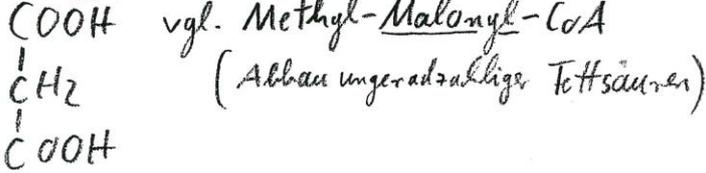


CAVE

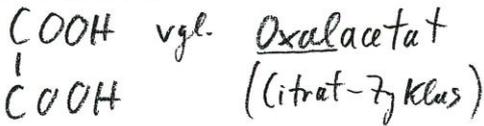
Bernsteinsäure



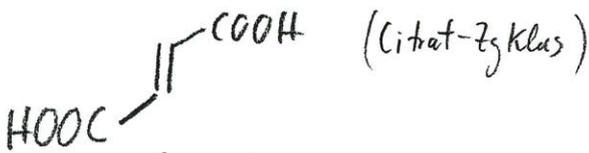
Malonsäure



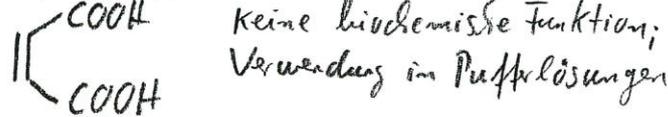
Oxalsäure



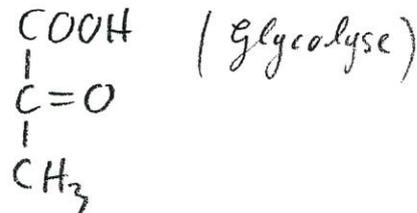
Fumarsäure



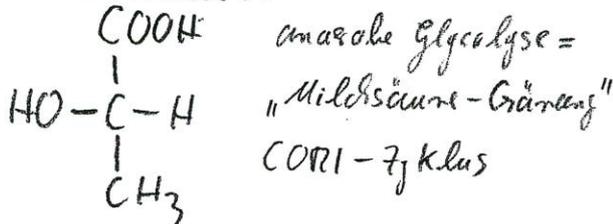
Maleinsäure



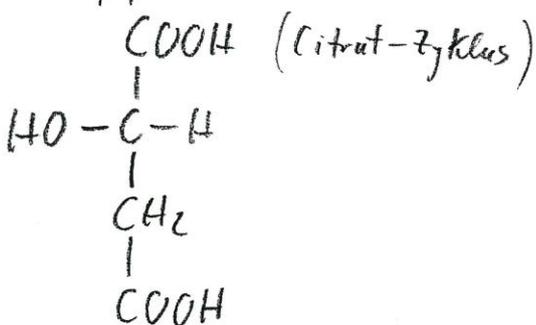
Brenztraubensäure



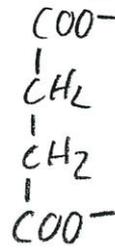
Milchsäure



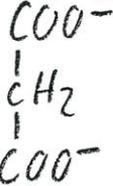
Äpfelsäure



Succinat



Malonat

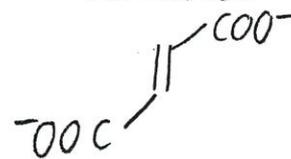


CAVE

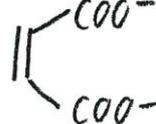
Oxalat



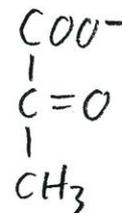
Fumarat



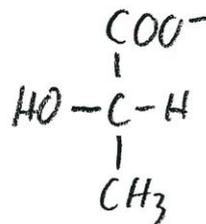
Maleat = Maleinat CAVE



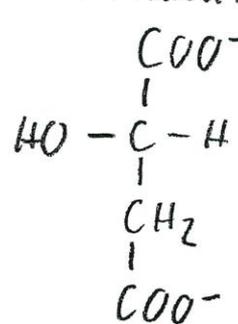
Pyruvat



Lactat



Malat



CAVE