

erhitzt. Es bildeten sich 0.08 g orangebrauner Blöcke von **1** und ein nicht identifiziertes schwarzes Pulver. **1** ist im Bereich 50–300 K diamagnetisch, was in Einklang mit Cu in der Oxidationsstufe **I** ist.

**2:** Eine Mischung aus  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.040 g),  $\text{MoO}_3$  (0.122 g), 4,4'-Bipyridin (0.053 g) und  $\text{H}_2\text{O}$  (10 mL) im Molverhältnis 1:5:2:3270 wurde 72 h auf 160 °C erhitzt. Es bildeten sich 0.10 g hellblaue Kristalle von **2**. Durch magnetische Messungen bei Raumtemperatur wurde  $\mu_{\text{eff}}$  von **2** zu 3.17  $\mu_{\text{B}}$  bestimmt. Dieser Wert ist in Einklang mit Ni in der Oxidationsstufe **II**.

**3 · 8 H<sub>2</sub>O:** Eine Mischung aus  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0.042 g),  $\text{MoO}_3$  (0.051 g), 4,4'-Bipyridin (0.050 g) und  $\text{H}_2\text{O}$  (10 mL) im Molverhältnis 1:2.2:2:3470 wurde 24 h auf 200 °C erhitzt. Es bildeten sich 0.08 g braune Blöcke von **3 · 8 H<sub>2</sub>O** in 10% Ausbeute. **3** ist im Temperaturbereich 50–300 K diamagnetisch.

Eingegangen am 15. Oktober 1996,  
veränderte Fassung am 20. Januar 1997 [Z 9656]

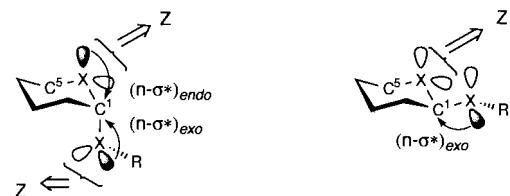
**Stichworte:** Cluster · Festkörperstrukturen · Festphasensynthese · Koordinationspolymere · Polyoxometallate

- [1] *Supramolecular Architecture: Synthetic Control in Thin Films and Solids* (Hrsg.: T. Bein) (ACS Symp. Ser. **1992**, 499).
- [2] *Magnetic Molecular Materials* (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio) (NATO ASI Ser. Ser. E **1991**, 198).
- [3] *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, Chichester, **1992**.
- [4] *Introduction to Molecular Electronics* (Hrsg.: M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor), Edward Arnold, London, **1995**.
- [5] M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasahi, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7287, zit. Lit.
- [6] N. Masciocchi, D. Cairati, L. Carlucci, G. Mezza, G. Ciani, A. Sireni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2739.
- [7] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, *369*, 727, zit. Lit.
- [8] F. Robinson, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2413.
- [9] G. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 295.
- [10] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401.
- [11] S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2127.
- [12] O. M. Yaghi, G. Li, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 207.
- [13] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151.
- [14] J. R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saig, S. Triki, C. J. Gómez-García, E. Coronado, L. Ouahab, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1460.
- [15] J. R. C. DeBord, R. C. Haushalter, L. M. Meyer, D. J. Rose, P. J. Zapf, J. Zubiet, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [16] Kristalldaten für **1**,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_{15}\text{Cu}_2\text{Mo}_4$ ,  $M_r = 1031.23$ , Monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 10.892(1)$ ,  $b = 10.849(1)$ ,  $c = 23.424(2)$  Å,  $\beta = 100.45(1)$ °,  $V = 2722.1(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.515$  g cm<sup>-3</sup>, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å),  $\mu = 33.6$  cm<sup>-1</sup>. Die Datensammlung erfolgte bei 293 K auf einem Siemens SMART-System. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit SHELX-93 nach der Methode der kleinsten Quadrate mit voller Matrix gegen  $F_0^2$  verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.  $R_1 = 0.0469$  und  $\omega R_2 = 0.1122$  für alle 3896 unabhängigen Reflexe ( $R_1$  für 3505 Reflexe mit  $F_0 > 4\sigma(F_0)$  ist 0.0421). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100029“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, CB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [17] M. Inoue, T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 3055, zit. Lit.
- [18] R. Xi, B. Wang, K. Isobe, T. Nishioka, K. Toriumi, Y. Ozawa, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 733.
- [19] Kristalldaten für **2**,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Mo}_4\text{N}_4\text{NiO}_{15}$ ,  $M_r = 998.87$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.1808(4)$ ,  $b = 11.8098(5)$ ,  $c = 13.2504(5)$  Å,  $\alpha = 97.141(1)$ ,  $\beta = 106.978(1)$ ,  $\gamma = 110.723(1)$ °,  $V = 1378.21(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.407$  g cm<sup>-3</sup>, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å),  $\mu = 24.83$  cm<sup>-1</sup>; Datensammlung und Strukturlösung wie bei **1**;  $R_1 = 0.0566$ ,  $\omega R_2 = 0.1087$  für alle 3947 Reflexe ( $R_1 = 0.0412$  für 3245 Reflexe mit  $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ) [16].
- [20] Kristalldaten für **3 · 8 H<sub>2</sub>O**,  $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{Cu}_4\text{Mo}_{15}\text{N}_8\text{O}_{55}$ ,  $M_r = 3214.16$ , monoklin,  $P2_1/a$ ,  $a = 21.797(2)$ ,  $b = 3.7557(4)$ ,  $c = 24.425(4)$  Å,  $\beta = 108.823(2)$ °,  $V = 1892.5(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.820$  g cm<sup>-3</sup>, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å),  $\mu = 35.49$  cm<sup>-1</sup>; Datensammlung und Strukturlösung wie bei **1**;  $R_1 = 0.0749$ ,  $\omega R_2 = 0.1489$  für alle 1361 Reflexe ( $R_1 = 0.0627$  für 1058 Reflexe mit  $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ).
- [21] B. M. Gatehouse, P. Leveratt, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1399.
- [22] K.-J. Range, A. Fässler, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *46*, 488.
- [23] M. I. Khan, Q. Chen, J. Zubiet, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *213*, 325.
- [24] Y. Xu, L.-H. An, L.-L. Koh, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 814.

## Relative Nucleophilie der beiden Schwefelatome in 1,5-Dithioglucopyranosiden\*\*

Hideya Yuasa, Yujiro Kamata und Hironobu Hashimoto\*

Der anomere Effekt wurde in den vier Jahrzehnten seit seiner Entdeckung<sup>[1]</sup> hauptsächlich in Verbindung mit der Aufklärung von Struktur und Reaktivität biologisch wichtiger Oligosaccharide untersucht.<sup>[2]</sup> Er bezeichnet die Tendenz der glycosidischen Bindung einer Pyranose, trotz ungünstiger sterischer Wechselwirkungen eher die axiale als die äquatoriale Position einzunehmen. Mehrere Begründungen wurden für diesen Effekt vorgeschlagen, z. B. destabilisierende Dipol-Dipol-<sup>[3]</sup> oder 4e-Orbitalwechselwirkungen<sup>[4]</sup> im Anomer mit äquatorialer glycosidischer Bindung. Die anerkannteste Erklärung ist aber die, daß zwischen dem nichtbindenden n-Orbital des Ringsauerstoffatoms (O5) und dem antibindenden  $\sigma^*$ -Orbital der C1-O1-Bindung beim Anomer mit axialer glycosidischer Bindung eine stabilisierende Wechselwirkung (Delokalisation) besteht (Schema 1).<sup>[5]</sup> Mit dieser „n- $\sigma^*$ -Theorie“ kann die Verkürzung der



Schema 1. Zur Deutung des anomeren Effekts und der Richtung des elektrophilen Angriffs auf Glucopyranoside mit der n- $\sigma^*$ -Theorie.

C1-O5-Bindung im Anomer mit axialer glycosidischer Bindung sehr gut erklärt werden. Außerdem wird der Reaktivitätsunterschied der beiden anomeren Glycoside häufig auf die n- $\sigma^*$ -Wechselwirkung zurückgeführt.<sup>[2a, 6]</sup> Aber es gibt auch Kritik an dieser Theorie.<sup>[4, 7]</sup> So ist sie nicht im Einklang mit der experimentell erhaltenen relativen Nucleophilie der Sauerstoffatome O1 und O5.

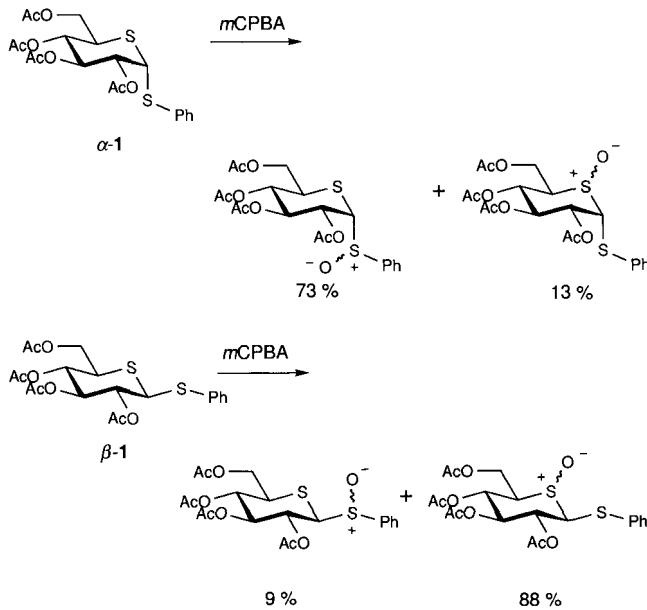
Im Anomer mit axialer glycosidischer Bindung werden zwei n- $\sigma^*$ -Wechselwirkungen angenommen, die oben genannte (n- $\sigma^*$ )<sub>endo</sub>- und die (n- $\sigma^*$ )<sub>exo</sub>-Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des glycosidischen Sauerstoffatoms (O1) und dem antibindenden Orbital der C1-O5-Bindung (Schema 1). Im Anomer mit äquatorialer glycosidischer Bindung tritt nur die (n- $\sigma^*$ )<sub>exo</sub>-Wechselwirkung auf. Daraus ergeben sich folgende Postulate:<sup>[2a]</sup> 1) Die Nucleophilie beider Sauerstoffatome O1 und O5 sollte im Anomer mit axialer glycosidischer Bindung abgeschwächt sein, da die freien Elektronenpaare der beiden Sauerstoffatome in gleichem Maße sowohl durch die (n- $\sigma^*$ )<sub>exo</sub>- als auch durch die (n- $\sigma^*$ )<sub>endo</sub>-Wechselwirkung beeinflußt werden. 2) Beim Anomer mit äquatorialer glycosidischer Bindung sollte O5 nucleophiler sein als O1, da nur dieses Sauerstoffatom an einer n- $\sigma^*$ -Wechselwirkung ((n- $\sigma^*$ )<sub>exo</sub>) beteiligt ist, die dazu führt, daß O5 elektronenreicher und O1 elektronenärmer ist.

[\*] Prof. Dr. H. Hashimoto, Dr. H. Yuasa, Y. Kamata  
Department of Life Science, Faculty of Bioscience and Biotechnology  
Tokyo Institute of Technology  
Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226 (Japan)  
Telefax: Int. +45/924-5805  
E-mail: hhashimo@bio.titech.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde von Takasago Co. Ltd. und von der japanischen Gesellschaft für Synthetische Organische Chemie gefördert.

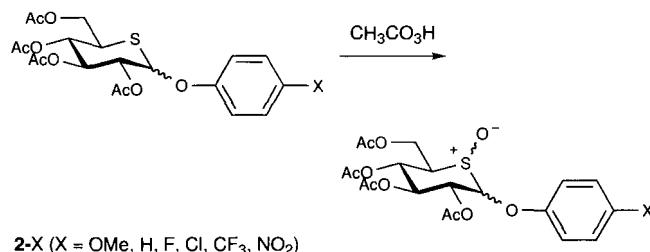
Ab-initio-Rechnungen mit Dimethoxymethan stützen diese Postulate.<sup>[19]</sup> Experimentell scheint aber O1 bei beiden Glycosiden nucleophiler zu sein als O5, und O1 des Anomers mit äquatorialer glycosidischer Bindung scheint viel nucleophiler zu sein als das des anderen Anomers, was im Gegensatz zu dem steht, was man nach der  $n\text{-}\sigma^*$ -Theorie erwartet.<sup>[4]</sup> Reaktionen, mit denen man die Nucleophilie von O1 der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glycoside untersuchen könnte, z. B. die Ozonolyse der Glycopyranoside und die O-Methylierung der Glycopyranosen, sind aber zu komplex, als daß sie zu eindeutigen Ergebnissen führen könnten. Zwar könnte die relative Nucleophilie durch Untersuchung der Protonierungsstelle bestimmt werden, doch ist dies infolge des schnellen Protonierungsgleichgewichts schwierig.<sup>[10]</sup> Unter den Annahmen, daß der anomere Effekt bei Dithioacetalen stärker ist als bei Acetalen<sup>[2d, 11]</sup> und daß die Nucleophilie der Schwefelatome sich durch Messung der Geschwindigkeit der elektrophilen Oxidation ermittelt läßt, haben wir anhand der Oxidation von 1,5-Dithio- und 5-Thioglucopyranosiden versucht zu klären, ob ein Zusammenhang zwischen der relativen Nucleophilie und der  $n\text{-}\sigma^*$ -Wechselwirkung besteht.

Wir haben gezeigt, daß die elektrophile Oxidation der Phenyl- $\alpha$ - und  $\beta$ -1,5-dithioglucopyranoside **1** regioselektiv verläuft: Das  $\alpha$ -Glycosid wird hauptsächlich am glycosidischen Schwefelatom S1 und das  $\beta$ -Glycosid bevorzugt am Ringschwefelatom S5 oxidiert (Schema 2).<sup>[12]</sup> Im  $\alpha$ -Anomer (axial) ist S1 also nucleophiler als S5, im  $\beta$ -Anomer (äquatorial) ist es umgekehrt. Unklar ist, ob diese relativen Nucleophilien von den  $n\text{-}\sigma^*$ -Wechselwirkungen herrühren.



Schema 2. Oxidation der Phenyl-1,5-dithioglucopyranoside  $\alpha$ - und  $\beta$ -1 mit *meta*-Chlorperbenzoësäure (*m*CPBA).

Um den Einfluß der Aglyconeinheit auf die Nucleophilie von S5 zu bestimmen, wurden die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{obs}}$  pseudo-erster Ordnung der Oxidation der 4'-substituierten Aryl-5-thioglucopyranoside  $\alpha$ - und  $\beta$ -2-X mit Peressigsäure im Überschluß gemessen (Schema 3, Tabelle 1).<sup>[13]</sup> Die Reaktionsgeschwindigkeiten der  $\beta$ -Glycoside waren fünf- bis siebenmal so hoch wie die der jeweiligen  $\alpha$ -Glycoside, was mit der  $n\text{-}\sigma^*$ -Theorie übereinstimmt. Für die erhaltenen  $k_{\text{obs}}$ -Werte wurde eine Hammett-Analyse mit  $\sigma_p$  als Substituentenkonstante durchgeführt<sup>[14]</sup> (Abb. 1). Die Reaktionskonstanten  $\rho$  und die Korrelationskoeffizienten  $r$  betrugen  $-0.414$  bzw.  $0.990$  für das  $\alpha$ - und



2-X (X = OMe, H, F, Cl, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>)

Schema 3. Oxidation der Aryl-5-thioglucopyranoside  $\alpha$ - und  $\beta$ -2-X mit Peressigsäure.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung ( $k_{\text{obs}}$ ) der Oxidation von  $\alpha$ - und  $\beta$ -2-X [a].

X	$k_{\text{obs}}(\alpha\text{-}2\text{-X}) [10^4 \text{ s}^{-1}]$	$k_{\text{obs}}(\beta\text{-}2\text{-X}) [10^4 \text{ s}^{-1}]$
OMe	$7.03 \pm 0.06$	$35.7 \pm 0.4$
H	$5.56 \pm 0.07$	$29.4 \pm 0.4$
F	$4.85 \pm 0.03$	$29.5 \pm 0.2$
Cl	$4.20 \pm 0.05$	$27.1 \pm 0.4$
CF <sub>3</sub>	$3.50 \pm 0.04$	$23.2 \pm 0.2$
NO <sub>2</sub>	$2.46 \pm 0.05$	$17.3 \pm 0.2$

[a] Jedes Glycosid wurde mit 20 Äquiv. Peressigsäure bei 30°C in EtOH oxidiert. Der Verbrauch des Substrates wurde durch HPLC verfolgt.

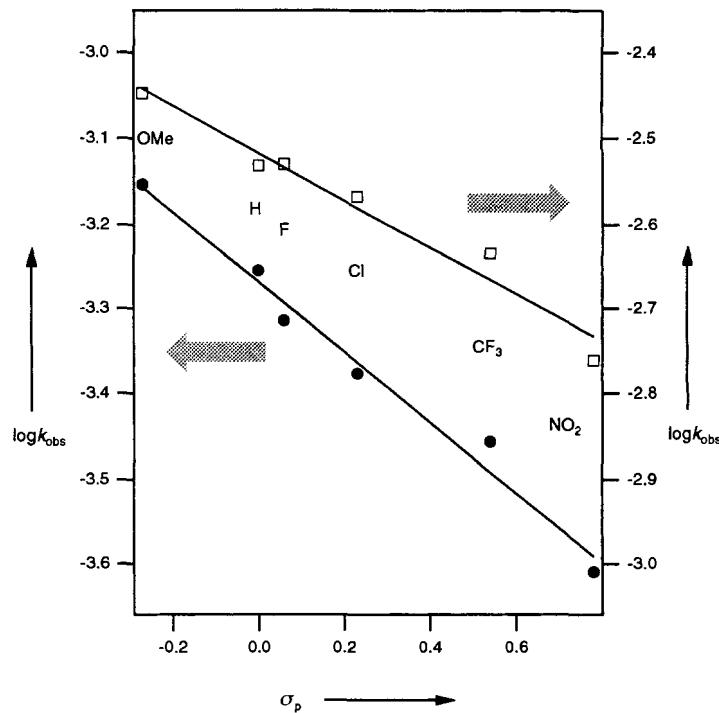
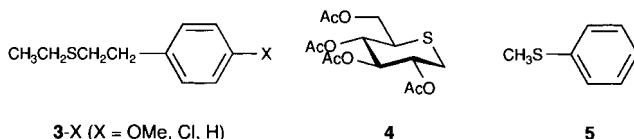


Abb. 1. Hammett-Auftragung für die Oxidation der Aryl-5-thioglucopyranoside  $\alpha$ - (●) und  $\beta$ -2-X (□).

$-0.277$  bzw.  $0.981$  für das  $\beta$ -Glycosid. Die Reaktionsgeschwindigkeiten korrelieren also mit den elektronischen Eigenschaften der Substituenten X. Wie anhand der negativen Werte für  $\rho$  deutlich wird, ist der die Oxidation einleitende Angriff elektrophil; die Größe der  $k_{\text{obs}}$ -Werte spiegelt die Nucleophilie des Ringschwefelatoms wider. Daß die Nucleophilie der  $\alpha$ -Glycoside ca. 1.5 mal empfindlicher (Vergleich der  $\rho$ -Werte) auf die elektronischen Eigenschaften des glycosidischen Substituenten reagiert als die der  $\beta$ -Glycoside, stützt die Hypothese einer zusätzlichen elektronischen Wechselwirkung  $((n\text{-}\sigma^*)_{\text{endo}}$ ) bei den  $\alpha$ -Glycosiden. Durch den elektronenziehenden induktiven Effekt sollte demnach die Energie des antibindenden Orbitals der glycosidischen Bindung ( $\sigma_{\text{C}-\text{O}}^*$ ) und durch die  $(n\text{-}\sigma^*)_{\text{endo}}$ -Wechsel-

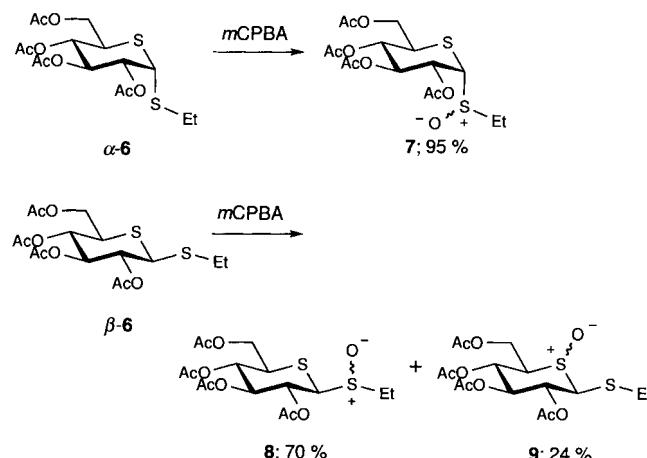
selwirkung somit auch die Energie des freien Elektronenpaares ( $n_s$ ) und die Nucleophilie des Sauerstoffatoms verringert werden. Mit den beiden anderen Theorien (der Dipol-Dipol-<sup>[3]</sup> und der 4e-Orbitalwechselwirkung<sup>[4]</sup>), die zur Erklärung des anomeren Effekts vorgeschlagen wurden und bei denen angenommen wird, daß die destabilisierenden Wechselwirkungen zwischen dem Ringheteroatom und dem anomeren Substituenten bei  $\beta$ -Glycosiden stärker sind als bei  $\alpha$ -Glycosiden, kann die geringere Abhängigkeit der Reaktivität der  $\beta$ -Glycoside von den elektronischen Verhältnissen des glycosidischen Substituenten nicht erklärt werden. Deshalb ist die geringere Nucleophilie von S5 in den  $\alpha$ -Glycosiden im Vergleich mit der bei den  $\beta$ -Glycosiden eher auf die ( $n\text{-}\sigma^*$ )<sub>endo</sub>-Wechselwirkung zurückzuführen.

Der recht niedrige  $\rho$ -Wert bei den  $\beta$ -Glycosiden könnte lediglich auf einem gewöhnlichen induktiven Effekt beruhen. Um zu klären, ob die ( $n\text{-}\sigma^*$ )<sub>exo</sub>-Wechselwirkung die Nucleophilie von S5 beeinflußt, wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation der 4-substituierten Ethyl(phenethyl)sulfide 3-X unter den gleichen Reaktionsbedingungen untersucht, die auch bei der Oxidation der 5-Thioglycopyranoside angewendet wurden.



In 3-X sind das Schwefelatom und der Benzolring wie bei den 5-Thioglycopyranosiden über eine zweiatomige Brücke verbunden, wobei allerdings statt des Sauerstoffatoms ein Kohlenstoffatom vorliegt. Die relativen Geschwindigkeiten von 3-OMe und 3-Cl bezüglich der von 3-H betragen 1.00 bzw. 0.95. Beim Vergleich mit den entsprechenden relativen Geschwindigkeiten der  $\beta$ -Glycoside  $\beta$ -2-OMe und  $\beta$ -2-Cl bezüglich der von  $\beta$ -2-H, 1.21 bzw. 0.92, wird deutlich, daß nur die elektronenschiebende Methoxygruppe einen merklichen Einfluß auf die Nucleophilie des  $\beta$ -Glycosides hat. Dies ist im Einklang mit dem Konzept der ( $n\text{-}\sigma^*$ )<sub>exo</sub>-Wechselwirkung, die das Ringheteroatom mit Elektronen versorgt.

Während diese Ergebnisse mit der  $n\text{-}\sigma^*$ -Theorie übereinstimmen, mit der die unterschiedlichen Regioselektivitäten der Oxidation von Aryl-1,5-dithioglycopyranosiden erklärt werden können (Schema 2), ist die S1-Selektivität bei  $\alpha$ -1 immer noch schwer zu deuten. Möglicherweise ist die Eigen-Nucleophilie des Schwefelatoms S5, bei dem wir keine  $n\text{-}\sigma^*$ -Wechselwirkung annehmen, niedriger als die von S1. Dies wurde durch ein Konkurrenzexperiment mit Modellverbindungen untersucht, die keine  $n\text{-}\sigma^*$ -Wechselwirkungen aufweisen. So ist die S5-Modellverbindung 1-Desoxyper-O-acetyl-5-thioglycopyranosid 4 etwa 20mal weniger nucleophil als die S1-Modellverbindung Thioanisol 5. Der Unterschied in der Eigen-Nucleophilie von S5 und S1 beruht möglicherweise auf sterischen und/oder elektronischen Effekten: Entweder das sterisch fixierte Ringgerüst oder die an den Ring gebundenen, elektronenziehenden Sauerstoffatome verringern die Nucleophilie von S5 stärker als die Phenylgruppe die Nucleophilie von S1 herabsetzt. Die Nucleophilie von S1 ist bei beiden Anomeren erhöht, wenn statt des Phenylrestes der weniger elektronenziehende und sterisch weniger anspruchsvolle Ethylrest vorliegt (Schema 4). So wurde durch Oxidation des Ethyl-1,5-dithio- $\alpha$ -glycopyranosids  $\alpha$ -6 mit *m*CPBA nur das *exo*-Sulfoxid 7 erhalten; aus  $\beta$ -6 entstehen dagegen das *exo*-Sulfoxid 8 und das *endo*-Sulfoxid 9 im Verhältnis 70:24. Interessanterweise stimmt dieses Ergebnis mit dem der säurekatalysierten Solvolyse gewöhnlicher Alkylglycopyranoside überein: Während  $\alpha$ -Glycoside ausschließlich an O1 protoniert werden



Schema 4. Oxidation der Ethyl-1,5-dithioglycopyranoside  $\alpha$ - und  $\beta$ -6 mit *m*CPBA.

und nur die *exo*-cyclische Spaltung möglich ist, können  $\beta$ -Glycoside an beiden Sauerstoffatomen, O1 und O5, protoniert werden und gehen sowohl *exo*- als auch *endo*-Spaltungen ein.<sup>[15, 16]</sup> Die experimentell bestimmte relative Nucleophilie der Glucopyranoside unterscheidet sich also von denen, die durch komplexe Reaktionen erhalten oder durch die  $n\text{-}\sigma^*$ -Theorie allein vorgeschlagen wurden. Aber durch eine Kombination aus  $n\text{-}\sigma^*$ -Wechselwirkung und verringriger Eigen-Nucleophilie der Ringheteroatome kann die relative Nucleophilie erklärt und die Kritik an der  $n\text{-}\sigma^*$ -Theorie entkräftet werden.

Eingegangen am 10. September 1996,  
veränderte Fassung am 7. Januar 1997 [Z9544]

**Stichworte:** Anomerer Effekt · Glycoside · Kinetik · Schwefel

- [1] a) J. T. Edward, *Chem. Ind. (London)* **1955**, 1102–1104; b) R. U. Lemieux, *Explorations with Sugars—How Sweet It Was*, American Chemical Society, Washington, DC, 1990.
- [2] Übersichtsartikel: a) P. Deslongchamps, *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*, Pergamon, New York, 1983; b) A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, New York, 1983; c) I. Tvaroska, T. Bleha, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1989**, 47, 45–123; d) E. Juaristi, G. Cuevas, *Tetrahedron* **1992**, 48, 5019–5087; e) *The Anomeric Effect and Associated Stereoelectronic Effects* (Hrsg.: G. R. Thatcher), American Chemical Society, Washington, DC, 1993 (*ACS Symp. Ser.* **1993**, 539).
- [3] C. L. Perrin, K. B. Armstrong, M. A. Fabian, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 715–722, zit. Lit.
- [4] V. G. S. Box, *Heterocycles* **1990**, 31, 1157–1181.
- [5] C. Altona, Dissertation, University of Leiden, 1964.
- [6] a) C. W. Andrews, B. Fraser-Reid, J. P. Bowen in Lit. [2e], S. 114–125; b) Y. Guindon, P. C. Anderson, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 2485–2488; c) H. Hashimoto, M. Kawanishi, H. Yuasa, *Carbohydr. Res.* **1996**, 282, 207–221.
- [7] Die  $n\text{-}\sigma^*$ -Theorie kann den Lösungsmitteleffekt für das Gleichgewicht zwischen zwei Konformatoren des C1 substituierten Tetrahydropyrans nicht ohne weiteres erklären [3, 8].
- [8] J.-P. Praly, R. U. Lemieux, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 213–223.
- [9] C. W. Andrews, J. P. Bowen, B. Fraser-Reid, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1913–1916.
- [10] Zur Protonierung von Hydroxygruppen siehe B. Gillet, D. J. Nicole, J.-J. Delpeuch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1981**, 1329–1335.
- [11] B. M. Pinto, R. Y. N. Leung in Lit. [2e], S. 126–155.
- [12] H. Yuasa, H. Hashimoto, *Tetrahedron* **1993**, 49, 8977–8998.
- [13] Bei diesen Versuchen entstanden nur die Sulfoxide. Das Verhältnis der Produkte mit axialer und mit äquatorialer Sulfoxidgruppe beträgt bei den  $\alpha$ -Glycosiden 2.5–5.3 und bei den  $\beta$ -Glycosiden 0.4–0.6. Die Stereoselektivität der Oxidation der  $\alpha$ -Glycoside haben wir diskutiert [12]. Über Einzelheiten werden wir an anderer Stelle berichten.
- [14] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165–195.
- [15] a) R. B. Gupta, R. W. Franck, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6554–6556; b) D. R. McPhail, J. R. Lee, B. Fraser-Reid, *ibid.* **1992**, 114, 1905–1906; c) J. L. Liras, E. V. Anslyn, *ibid.* **1994**, 116, 2645–2646.
- [16] Die Übereinstimmung könnte zufällig sein, da nicht nur das Protonierungsgeleichgewicht, sondern auch die C–O-Bindungsspaltung die Reaktionsgeschwindigkeit der säurekatalysierten Acetalhydrolyse bestimmt.