

Fazit: Anhand unserer Notation lassen sich Clusterstrukturen charakterisieren und zeichnen, und die Natur der Liganden kann eindeutig festgelegt werden. – Wir sind dabei, das Notationssystem auf andere Verbindungsklassen zu übertragen.

Eingegangen am 2. Juli,  
in veränderter Fassung am 10. Oktober 1984 [Z 910]

- [1] IUPAC: *Nomenclature of Organic Chemistry. Sections A, B, C, D, E, F and H*, Pergamon Press, Oxford 1979.
- [2] B. F. G. Johnson, R. E. Benfield, *Top. Stereochem.* 12 (1981) 253.
- [3] R. E. Benfield, B. F. G. Johnson, *Transition Met. Chem. (Weinheim)* 6 (1981) 131, zit. Lit.
- [4] L. Föpl, *J. Reine Angew. Math.* 141 (1912) 251.
- [5] Der Metallteil des Clusters kann aus einem oder mehreren Atomen bestehen. Im folgenden werden mit dem Begriff „Metallpolyeder“ der Einfachheit halber nicht nur Polyeder im geometrischen Sinn, sondern auch einzelne Atome oder Gruppen von zwei oder mehr Atomen bezeichnet, die keine Polyeder bilden.
- [6] Wenn Polygone nicht streng planar sind, wird ihre Projektion auf eine Ebene senkrecht zur Hauptrotationsachse betrachtet.
- [7] J. Ladell, B. Post, I. Fankuchen, *Acta Crystallogr.* 5 (1952) 795.
- [8] J. Donohue, A. Caron, *Acta Crystallogr.* 17 (1964) 663.
- [9] W. Rüdorff, U. Hofmann, *Z. Phys. Chem. B* 28 (1935) 351.
- [10] G. G. Sumner, H. P. Klug, L. E. Alexander, *Acta Crystallogr.* 17 (1964) 732.
- [11] H. M. Powell, R. V. G. Ewens, *J. Chem. Soc.* 1939, 286.
- [12] L. F. Dahl, R. E. Rundle, *Acta Crystallogr.* 16 (1963) 419.
- [13] R. Bau, S. W. Kirtley, T. N. Sorrell, S. Winarko, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 998.
- [14] M. R. Churchill, B. G. DeBoer, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 878.
- [15] J. A. Bertrand, F. A. Cotton, W. A. Dallase, *Inorg. Chem.* 2 (1968) 1166.
- [16] J. C. Calabrese, L. F. Dahl, A. Cavallieri, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2616.
- [17] M. R. Churchill, J. P. Hutchinson, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3528.
- [18] R. J. Doedens, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 4847.
- [19] R. D. Wilson, S. M. Wu, R. A. Love, R. Bau, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1271.
- [20] M. R. Churchill, R. Bau, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2606.
- [21] M. Manassero, M. Sansoni, G. Longoni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 919.
- [22] G. Longoni, P. Chini, L. D. Lower, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5034.
- [23] E. H. Braye, L. F. Dahl, W. Hübel, D. L. Wampler, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 4633.
- [24] B. E. Reichert, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 175.
- [25] K. Jödden, H. G. von Schnering, H. Schäfer, *Angew. Chem.* 87 (1975) 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 570.
- [26] J. C. Calabrese, L. F. Dahl, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2614.
- [27] V. G. Albano, P. L. Bellon, P. Chini, V. Scatturin, *J. Organomet. Chem.* 16 (1969) 461.
- [28] E. R. Corey, L. F. Dahl, W. Beck, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1202.
- [29] M. McPartlin, C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 883.
- [30] R. A. Field, D. L. Kepert, B. W. Robinson, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 1858.
- [31] B. F. G. Johnson: *Transition Metal Clusters*, Wiley, Chichester 1980.
- [32] F. H. Carve, F. A. Cotton, B. A. Frenz, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 380.
- [33] F. A. Cotton, J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4155.
- [34] W. C. Ho, B. F. G. Johnson, T.-Y. Luh, H. N. C. Wong, T. M. Yam, unveröffentlicht.

## Neuartige Umsetzung eines Calicens zu einem azulenanelierten Fulven

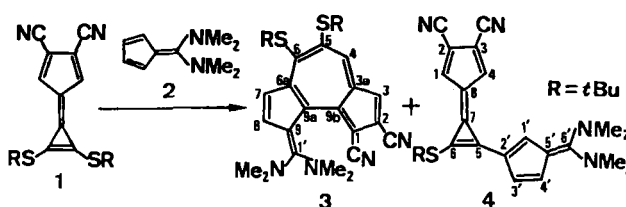
Von Zen-ichi Yoshida\*, Mitsuhiro Shibata, Eiji Ogino und Toyonari Sugimoto

Calicene (Cyclopropenyliden-cyclopentadiene) zeigen erwartungsgemäß komplizierte Reaktionen. Beispielsweise setzen sich Methyl-1-(dipropylcyclopropenyliden)-3-indencarboxylat<sup>[1]</sup>, 9-(Dimethylcyclopropenyliden)fluoren

[\*] Prof. Dr. Z. Yoshida, M. Shibata, E. Ogino, Dr. T. Sugimoto  
Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University  
Yoshida, Kyoto 606 (Japan)

und 5-(Dimethylcyclopropenyliden)-1,2,3,4-tetraphenylcyclopentadien<sup>[2]</sup> mit Dimethyl-acetylendicarboxylat zu Naphthalinderivaten um. Wir fanden nun einen neuartigen Typ von Skelettumwandlungen: 4-[Bis(*tert*-butylthio)cyclopropenyliden]-1(5),2-cyclopentadien-1,2-dicarbonitril **1**<sup>[3]</sup> bildet bei der Reaktion mit 6,6-Bis(dimethylamino)fulven **2** das Azulenderivat **3**.

**1** wurde aus Tetramethylammonium-1,2-dicyanocyclopentadienid<sup>[4]</sup> mit Tris(*tert*-butylthio)cyclopropenylperchlorat<sup>[5]</sup> in Dichlormethan in 97% Ausbeute hergestellt<sup>[3]</sup>. Wenn **1** mit **2** in Tetrahydrofuran unter Rückfluß umgesetzt wird, bildet sich außer der Titelverbindung 5,6-Bis(*tert*-butylthio)-9-[bis(dimethylamino)methylen]-1,2-cyclopent[e]azulendicarbonitril **3** (dunkelblaue Kristalle, Fp = 250–251°C, 11% Ausbeute) auch das Substitutionsprodukt **4** (gelbe Kristalle, Fp = 130–132°C, 52% Ausbeute) (Schema 1). Beide Verbindungen enthalten neuartige  $\pi$ -Elektronenstrukturen.



Schema 1.

Die Struktur von **4** konnte leicht aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum abgeleitet werden (Tabelle 1). Das IR-Spektrum von **3** zeigt keine Cyclopropen-Streckschwingungsfrequenz nahe 1800 cm<sup>-1</sup>, was die Öffnung des dreigliedrigen

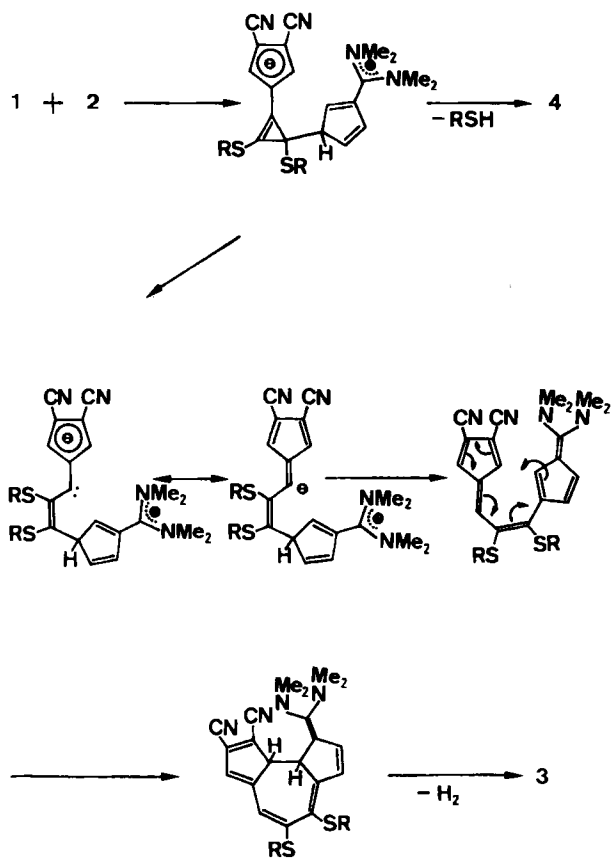
Tabelle 1. Spektrale Daten von **3** und **4**.

	IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]	UV (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) $\lambda_{\text{max}}$ [nm] (log $\epsilon$ )	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [a] $\delta$ -Werte
<b>3</b>	2203, 2175, 1580, 1520	258 (4.58), 293 (4.62), 328 (4.37), 350 (4.35), 404 (4.31), 575 (3.96)	8.10 (s, 1 H, H-4), 7.87 (s, 1 H, H-3), 7.50 (d, 1 H, H-8, J = 5.0 Hz), 7.03 (d, 1 H, H-7, J = 5.0 Hz), 3.26 (s, 6 H, NMe <sub>2</sub> ), 2.76 (s, 6 H, NMe <sub>2</sub> ), 1.38 (s, 9 H, <i>t</i> Bu), 1.30 (s, 9 H, <i>t</i> Bu)
<b>4</b>	2200, 1810, 1497	247 (4.62), 266 (4.59), 335 (4.53), 408 (4.85)	7.12 (s, 2 H, H-1,4), 7.05 (t, 1 H, H-1', J = 2.0 Hz), 6.73 (dd, 1 H, H-3' oder -4', J = 4.5, 2.0 Hz), 6.36 (dd, 1 H, H-3' oder -4', J = 4.5, 2.0 Hz), 3.22 (s, 12 H, NMe <sub>2</sub> ), 1.71 (s, 9 H, <i>t</i> Bu)

[a] 100 MHz, 25°C.

Rings nahelegt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheinen zwei Protonen des Fulventails und ein Proton des Dicyanocyclopentadienteils als zwei Dubletts bzw. ein Singulett. Kombiniert man diese Befunde mit MS- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten<sup>[6]</sup>, so ergibt sich für **3** die Struktur eines „Azulenofulvens“<sup>[7]</sup> mit zwei *tert*-Butylthio- und zwei Cyangruppen.

Ein Bildungsweg für **3** und **4** wird in Schema 2 vorgeschlagen. Er umfaßt 1) Angriff der 2-Position von **2** an der Cyclopropen-Doppelbindung von **1**, 2) Öffnung eines dreigliedrigen Rings, 3) Protonenverschiebung, 4) disrotatorische 10 $\pi$ -elektrocyclische Reaktion und schließlich 5) dehydrierende Aromatisierung<sup>[8]</sup>.



Schema 2.

Andere Calicene, z. B. das 1-Analogon mit NO<sub>2</sub> und H statt 2CN<sup>[9]</sup>, ergaben nur das Substitutionsprodukt vom Typ 4<sup>[10]</sup>.

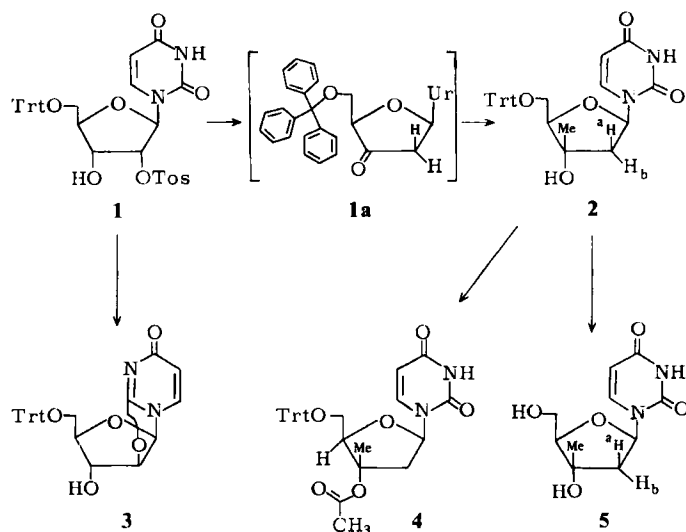
Eingegangen am 14. September,  
in veränderter Fassung am 29. Oktober 1984 [Z 996]

## Synthese eines 3'-C-Methyl-2'-desoxyribonucleosids mit Methylmagnesiumiodid\*\*

Von A. Grouiller, H. Essadiq, H. Pacgeco,  
S. Juntunen und J. Chattopadhyaya\*

Nucleoside mit verzweigten Zuckern sind bereits aus Pentofuranosulosen und Hexopyranosulosen durch Grignard-Reaktion und anschließende Kupplung mit Basen hergestellt worden<sup>[1]</sup>.

Wir berichten über einen bequemen Zugang zum neuen Nucleosid 5, das einen verzweigten Zucker enthält. Dabei wird 2'-Desoxy-3'-C-methyl-5'-O-trityluridin 2 in einem Schritt durch Umsetzung von 2'-O-Tosyl-5'-O-trityluridin 1 mit Methylmagnesiumiodid erzeugt (Schema 1).



Schema 1. Arbeitsvorschrift für 2: Zu einer Lösung von 1 g (1.56 mmol) 1 [5] in 50 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde unter Rühren bei 0°C unter N<sub>2</sub> nach und nach eine frisch bereitete Lösung von MeMgI (Molverhältnis 1:15) in Et<sub>2</sub>O gegeben. Nach 90 min Rühren bei 25°C, 30 min Rühren bei 65°C, Abkühlen und Zusatz von 18 mL 10proz. wäßriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung wurde die organische Schicht abgetrennt und zu einem Sirup eingedunstet. Chromatographie an einer kurzen Silicagelsäule mit 2% Ethanol/Chloroform ergab 280 mg 2 (37%). – Aus 1 und MeMgI im Molverhältnis 1:7 entstand im wesentlichen 3 [6].

Die Synthese von Nucleosiden mit 3'-verzweigten 2'-Desoxyzuckern interessiert im Hinblick auf die beschriebenen biologischen Wirkungen der entsprechenden Ribofuranosylderivate<sup>[2]</sup>. Aus solchen Derivaten sollten sich DNA-Analoga aufbauen lassen, mit denen die Rolle der Konformation des 2'-Desoxyzuckerrestes bei der Protein-DNA-Wechselwirkung untersucht werden könnte. Unseres Wissens wurden nur zwei Nucleoside mit verzweigten Desoxyzuckern beschrieben: Acton et al.<sup>[3]</sup> stellten α- und β-2',3'-Didesoxy-3'-(hydroxymethyl)thioguanosin durch Glycosylierung eines modifizierten Zuckers her, und Ueda et al.<sup>[4]</sup> synthetisierten 2',3'-Didesoxy-3'-(hydroxymethyl)uridin in

- [1] A. S. Kende, P. T. Izzo, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4162.  
[2] H. Prinzbach, U. Fisher, *Helv. Chim. Acta* 176 (1967) 1692.  
[3] 1: blaBrosa Kristalle, Fp = 205–207°C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.05 (s, 2H), 1.70 (s, 18H).  
[4] O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 3046.  
[5] Z. Yoshida, S. Miki, S. Yoneda, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4731.  
[6] 3: <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 168.9 (C-1'), 145.7, 143.1, 141.4, 138.5, 134.8, 131.9 (C-9b, 3a, 5, 6, 6a, 9a), 137.5 (C-4), 129.1 (C-3), 122.1, 117.6 (C-7, 8), 119.2, 117.2 (CN), 111.2 (C-2), 108.9 (C-1), 107.4 (C-9), 49.6, 49.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 42.7, 42.4 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.8, 31.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).  
[7] In jüngster Zeit haben wir unsubstituiertes Cyclopent[elazulenid und seine Derivate (Diaminomethylen- und Diaminocyclopropenyliden-cyclopent[elazulene) synthetisiert; Z. Yoshida, M. Shibata, T. Sugimoto, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4585; Z. Yoshida, M. Shibata, A. Sakai, T. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6383.  
[8] Es ist gesichert, daß das intermediäre Cyclopropen, das bei der Reaktion von Organothiocyclopropenyliden-Ionen mit Nucleophilen entsteht, sehr leicht unter milden Bedingungen in ein Carben vom Wanzlick-Typ übergeht, das seinerseits schnell ein Proton aufnimmt (S. Miki, Dissertation, Kyoto University 1978; H. Hirai, Dissertation, Kyoto University 1980; S. Yoneda, H. Hirai, Z. Yoshida, *Chem. Lett.* 1976, 1051; *Heterocycles* 15 (1981) 865). – Zur Zeit ist es jedoch nicht möglich, andere Bildungswege für 3 mit Sicherheit auszuschließen.  
[9] Synthese aus Natrium-nitrocyclopentadienid und 1,2-Bis(tert-butylthio)-3,3-dichlorcyclopropen in 6% Ausbeute: gelbe Kristalle, Fp = 156°C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.42 (dd, 1H), 6.89 (dd, 1H), 6.48 (dd, 1H), 1.68 (s, 18H).  
[10] 4-Analogon mit NO<sub>2</sub> und H statt 2CN; Ausbeute 51%, gelbes Öl, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.60 (t, 1H), 7.15 (t, 1H), 6.95 (dd, 1H), 6.85 (dd, 1H), 6.65 (dd, 1H), 6.40 (dd, 1H), 3.25 (s, 12H), 1.75 (s, 9H).

[\*] Prof. Dr. J. Chattopadhyaya, S. Juntunen  
Department of Bioorganic Chemistry, Box 581  
Biomedical Center, Uppsala University  
S-75123 Uppsala (Schweden)

A. Grouiller, H. Essadiq, H. Pacgeco  
ERA-CNRS 560 und U-INSERM 205, INSA de Lyon, Bat. 406  
F-69621 Villeurbanne Cédex (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom schwedischen MFR- und INSERM-Austauschprogramm (A. G. und J. C.) sowie vom Swedish Natural Science Research Council (NFR) unterstützt (J. C. und S. J.).