

$g = 3.9$  auf. Dieses Spektrum steht in Einklang mit anderen für gemischtvalente  $Mn^{II}/Mn^{III}$ -Komplexe erhaltenen Daten<sup>[16]</sup>.

Unerwartet ist die Anwesenheit des dien-Liganden im isolierten Komplex 1. Das für dessen Herstellung verwendete trien wurde nach Standardmethoden<sup>[17]</sup> gereinigt, wobei gaschromatographisch und massenspektrometrisch kein dien nachzuweisen war. Im Gegensatz dazu enthielt die Mutterlauge, aus der 1 isoliert wurde, signifikante Mengen sowohl des dien- als auch des trien-Liganden. Wir vermuten, daß trien unter den durch  $NH_4PF_6$  hervorgerufenen „sauren“ Bedingungen zu einer Imin-Zwischenstufe oxidiert wird, welche dann zu dien hydrolysiert wird. Das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum eines  $CH_2Cl_2$ -Extrakts der Mutterlauge zeigt Signale von trien und dien. Zusätzlich tritt ein Resonanzsignal im C-N-Bereich bei  $\delta = 49.5$  sowie ein weiteres bei  $\delta = 173.2$  auf, das dem C-Atom einer Carbonylgruppe zugeordnet werden kann. Diese Signale legen nahe, daß der von trien abgespaltene  $C_2H_4NH_2$ -Rest zu Glycin reagiert hat. Das eigentliche Oxidationsmittel ist Luftsauerstoff, da in Lösungen, die unter Luftausschluß zur Reaktion gebracht wurden, kein dien nachgewiesen werden kann. Wir haben gezeigt, daß aus basischen, ein ähnliches Tetraamin<sup>[16]</sup> enthaltenden Lösungen gemischtvalente  $Mn^{III}/Mn^{IV}$ -Komplexe isoliert werden können, so daß vermutlich höheroxidierte Mangan-Komplexe die Oxidationsreaktion bewirken. Ob diese vor oder nach der Komplexierung mit Mangan stattfindet, ist offen. Sowohl  $Mn^{II}$ - als auch  $Mn^{III}$ -Zentren sind labil, so daß die Anwesenheit von freiem dien in der Mutterlauge nicht als Hinweis auf eine Oxidation im nicht koordinierten Zustand gewertet werden kann. Die oxidative Dehydrogenierung nicht koordinierter Liganden wurde bei  $Co^{II}$ -,  $Ni^{II}$ -, und  $Fe^{II}$ -Komplexen<sup>[18]</sup> nachgewiesen, wobei koordiniertes  $O_2$  als Oxidationsmittel genannt wird. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß das  $O_2$ -freisetzende Zentrum von Photosystem-II-Proben sowohl primäre als auch sekundäre Amine oxidieren kann<sup>[19]</sup> und jüngsten Hinweisen zufolge der Übergang  $S_2 \rightarrow S_3$  im Photosystem II der Oxidation von Histidin entspricht<sup>[20]</sup>.

### Experimentelles

$Mn(OAc)_3$  (0.5 g, 0.002 mmol) und  $NaOAc$  (0.3 g, 0.0036 mmol) werden in Methanol gelöst (25 mL) und die Lösung wird auf 64 °C erhitzt. Nach Zugabe von trien (0.3 g, 0.002 mmol) wird die Lösung dunkelgrün. Zugabe von festem  $NH_4PF_6$  (0.5 g, 0.003 mmol) und Erhitzen bis zur Auflösung des Feststoffs führt zu einer orangen Lösung. Beim Abkühlen an Luft wird die Lösung dunkelrot und über Nacht kristallisiert rote Nadeln aus. Bei Durchführung der Reaktion unter Luftausschluß geht sie nicht über die Stufe der orangen Lösung hinaus. Korrekte Elementaranalyse. Für die Strukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus der Reaktionslösung erhalten.

Eingegangen am 3. Dezember 1990 [Z 4307]

CAS-Registry-Nummern:  
1, 133445-39-3; trien, 112-24-3; dien, 111-40-0.

- [1] K. Wieghardt, *Angew. Chem. 101* (1989) 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1153.
- [2] J. B. Vincent, G. Christou, *Adv. Inorg. Chem.* 33 (1989) 197.
- [3] G. Christou, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 328.
- [4] R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Prog. Inorg. Chem.* 37 (1989) 99.
- [5] R. Bhula, G. J. Gainsford, D. C. Weatherburn, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7550.
- [6] R. Bhula, S. Collier, W. T. Robinson, D. C. Weatherburn, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 4027.
- [7] Kristalldaten von 1:  $M_r = 2035.7$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 10.263(4)$ ,  $b = 18.922(6)$ ,  $c = 20.007(8)$  Å,  $\beta = 92.39(3)$ °,  $V = 3882(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\lambda(Mo_K\alpha) = 0.71069$  Å, Kristallgröße 0.76 × 0.36 × 0.14 mm,  $F(000) 1930$ ,  $\mu = 16.02$  cm<sup>-1</sup>. Es wurden 5578 Reflexe gesammelt ( $-120$  °C,  $\omega$ -Scan mit  $4^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ ), davon 4647 unabhängige; 2825 mit  $I \geq 3\sigma(I)$  wurden für die Verfeinerung herangezogen. Die Zellparameter wurden mit 25 genau zentrierten Reflexen im Bereich von  $12.4^\circ \leq 2\theta \leq 29^\circ$  ermittelt. Drei Intensitäten wurden alle 100 Reflexe über-

prüft, keine nennenswerte Veränderung. Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur ( $\omega$ -Scan) wurden durchgeführt ( $T_{max} 0.777$ ,  $T_{min} 0.731$ ). Strukturlösung mit SHELXS nach der Schweratommethode, Verfeinerung mit SHELX-76, neutrale Atomstreu faktoren, Kleinste-Quadrat-Vollmatrix-Verfeinerung mit 393 Parametern lieferte  $R = 0.0927$  ( $R_w = 0.0885$ ). Mn, P und die an Mn koordinierten O- und N-Atome wurden anisotrop verfeinert, alle anderen Atome (einschließlich der H-Atome an berechneten Positionen) wurden isotrop verfeinert. Beide  $PF_6^-$ -Anionen in der asymmetrischen Einheit sind fehlgeordnet. In den letzten Verfeinerungsschleifen wurden diese  $PF_6^-$ -Gruppen als starre Gruppen mit vier der sechs Fluoratome an P1 gebunden verfeinert, zwei Positionen wurden partiell besetzt (Besetzung 0.64, 0.36), während alle Fluoratome um P2 als zwei Sets verfeinert wurden (Besetzung 0.57, 0.43). Es gibt auch Anzeichen für eine Fehlordnung in der Position eines der Methylkohlenstoffatome (C43), sowie in einem der Chelatringe der dien-Einheit. Max. shift/esd = 0.3 für P1. Max. Peak in der endgültigen Elektronendichte-karte = 0.88 e Å<sup>-3</sup>, 1.67 Å von P2. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [8] J. B. Vincent, C. Christmas, H.-R. Chang, Q. Li, P. D. W. Boyd, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2086.
- [9] E. Libby, K. Folting, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5354.
- [10] C. Christmas, J. B. Vincent, H.-R. Chang, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 823.
- [11] M. K. Chan, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 9121.
- [12] P. A. Goodson, A. R. Oki, J. Glerup, D. J. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 6248.
- [13] J. B. Vincent, G. Christou, *Inorg. Chim. Acta* 136 (1987) L41; H. Diril, H.-R. Chang, M. J. Nilges, X. Zhang, J. A. Potenza, H. J. Schugar, S. S. Isied, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5102.
- [14] R. J. Kulawiec, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, G. K. Shulte, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1309.
- [15] U. Bossek, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chim. Acta* 165 (1989) 123.
- [16] X. Li, D. P. Kississoglou, M. L. Kirk, C. J. Bender, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1; D. P. Kississoglou, M. L. Kirk, C. A. Bender, M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 84; H.-R. Chang, S. K. Larsen, P. D. W. Boyd, C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4565.
- [17] H. B. Jonassen, G. T. Strickl, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 312.
- [18] A. K. Basak, A. E. Martell, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1984, zit. Lit.
- [19] W. F. Beck, J. Sears, G. W. Brudvig, R. J. Kulawiec, R. H. Crabtree, *Tetrahedron* 45 (1988) 4903.
- [20] A. Bousacc, J.-L. Zimmermann, A. W. Rutherford, J. Lavergne, *Nature (London)* 347 (1990) 303.

### Die Auswirkungen von Symmetriestörungen: Niedrigschmelzende stabile Mesogene auf der Basis ortho-palladierter Azomethine \*\*

Von Maria Jesús Baena, Pablo Espinet\*, María Blanca Ros und José Luis Serrano\*

Zur rasch wachsenden Verbindungs classe der Metallomesogene (metallhaltige Flüssigkristalle)<sup>[1]</sup> zählen auch einige metallorganische Verbindungen. Dabei bilden cyclometallierte Pd-Komplexe, die sich von Azobenzol-Derivaten<sup>[2]</sup>, Azomethinen<sup>[3]</sup>, Azinen<sup>[4]</sup> oder ähnlichen Liganden<sup>[5]</sup> ableiten, eine eigene Untergruppe. Diese Komplexe liegen meist

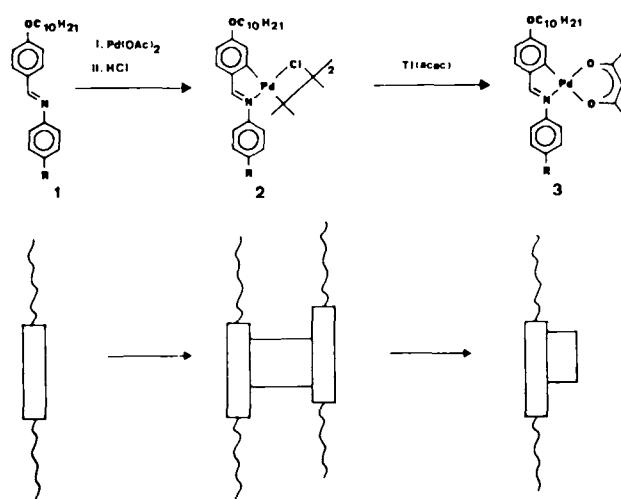
[\*] Prof. Dr. P. Espinet, M. J. Baena  
Química Inorgánica, Facultad de Ciencias  
Universidad de Valladolid  
E-47005 Valladolid (Spanien)  
Prof. Dr. J. L. Serrano, Dr. M. B. Ros  
Química Orgánica, Facultad de Ciencias-I.C.M.A.  
Universidad de Zaragoza-C.S.I.C.  
E-50009 Zaragoza (Spanien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein „Partnerschaftsstipendium“ der EG (Nr. ST2J-0387C) und der Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (Spanien, Projekt PB86-0028 und MAT88-0324-C02-01) gefördert. M. J. B. dankt IBERDUERO für die Gewährung eines Stipendiums.

als Halogen-verbrückte Dimere vor, die noch weiter modifiziert werden können. So ermöglichte der Austausch von Halogeno- durch Carboxylatoliganden nicht nur die Herstellung von Mesogenen mit einer neuartigen, einem „offenen Buch“ ähnelnden Molekülform<sup>[4]</sup>; er eröffnete auch einen Weg zur Einführung ferroelektrischer Eigenschaften<sup>[6]</sup> sowie die Möglichkeit der Feineinstellung der mesogenen Eigenschaften durch Variation der verbrückenden Carboxylatoliganden<sup>[7]</sup>.

Ein Nachteil dieser cyclopalladierten Systeme sind ihre hohen Schmelz- und Klärtemperaturen (üblicherweise > 130 bzw. > 200 °C), die bei langwierigen Untersuchungen zur thermischen Zersetzung der Proben führen. Zudem liegen bei den Azomethin- und Azinsystemen meist smektische Mesophasen vor, während nematische Mesophasen eine Seltenheit sind. Beide Eigenschaften lassen auf eine dichte Packung der Moleküle in diesen Systemen schließen, was zu hohen Gitterenergien und geordneten Mesophasen führt. Eine Störung der hochsymmetrischen Molekülform könnte daher zu niedrigeren Schmelzpunkten und weniger geordneten Mesophasen führen. In diesem Beitrag möchten wir eine erfolgreiche Anwendung dieser Idee vorstellen. Einen anderen Ansatz, der zu Asymmetrie in der langen Molekülachse von stäbchenförmigen Molekülen führt<sup>[8]</sup>, lieferte niedrig schmelzende Mesogene, aber deren Eigenschaften konnten nicht mit denen entsprechender symmetrischer Moleküle verglichen werden.

Durch *ortho*-Palladierung der Azomethine **1** wurden die zweikernigen Komplexe **2** erhalten, die mit Tl(acac) (acac = Acetylacetonat) zu den einkernigen Komplexen **3** umgesetzt wurden (Schema 1). Elementaranalysen sowie <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren sind bei allen Verbindungen mit den Strukturvorstellungen in Einklang. Unterhalb der Reaktionsglei-



Schema 1. Synthese von **3** und Skizze der Molekülformen von **1–3**. a: R = H; b: R = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; c: R = O-n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; d: R = O-n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>.

chung sind die Änderungen der Molekülform von den typischen stäbchenförmigen (oder I-förmigen) Molekülen **1** über die H-förmigen (oder „Leiter-ähnlichen“) zweikernigen Komplexe **2** bis zu den P-förmigen („buckligen“) einkernigen Komplexen **3** skizziert.

Das thermotrope Verhalten von **1**, **2** und **3** wurde mikroskopisch und DSC-analytisch (DSC = Differential Scanning Calorimetry) untersucht; die entsprechenden Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Den Komplexen **3** wurde aufgrund ihrer optischen Texturen eine nematische (N-)Mesophase zugewiesen. Die Mikroaufnahme der N-Phase von **3c** bei 121 °C (Abb. 1) zeigt die charakteristischen<sup>[9]</sup> zwei- und

Tabelle 1. Phasenübergänge, Temperatur- und Enthalpiedaten von **1–3**.

Verbindung	Übergang [a]	T [°C]	ΔH [kJ mol <sup>-1</sup> ]
<b>1a</b>	C-I	63.9	45.1
<b>1b</b>	C-N	101.3	48.6
	N-I	115.5	1.5
	N-S <sub>A</sub> [b]	92.6	0.7
<b>1c</b>	C-S <sub>C</sub>	91.9	43.7
	S <sub>C</sub> -S <sub>A</sub>	111.8	
	S <sub>A</sub> -N	112.7	
	N-I	113.2	7.0 [c]
	S <sub>C</sub> -S <sub>F</sub> [b]	91.4	-2.7
<b>1d</b>	C-S <sub>C</sub>	102.9	52.0
	S <sub>C</sub> -I	111.9	10.5
<b>2a</b>	C-I	185.6	59.1
	I-S <sub>A</sub> [b]	177.8	-2.8
<b>2b</b>	C-C'	100.3	32.8
	C'-S <sub>A</sub>	172.3	26.9
	S <sub>A</sub> -I	274.0 (Zers.)	
<b>2c</b>	C-C'	74.1	43.0
	C'-S <sub>A</sub>	146.1	24.0
	S <sub>A</sub> -I	268.2 (Zers.)	
	S <sub>A</sub> -S <sub>C</sub> [b]	140.0 [d]	
<b>2d</b>	C-C'	124.2	15.1
	C'-S <sub>C</sub>	132.7	31.5
	S <sub>C</sub> -S <sub>A</sub>	204.0 [d]	
	S <sub>A</sub> -I	242.8 (Zers.)	
<b>3a</b>	C-I	104.7	46.0
<b>3b</b>	C + C'-C + N	99.1	41.0
	C + N-N	108.9	0.2
	N-I	117.8	0.9
<b>3c</b>	C-S <sub>A</sub>	84.0	38.4
	S <sub>A</sub> -N	118.5	0.5
	N-I	124.8	1.3
<b>3d</b>	C-S <sub>A</sub>	74.3	58.3
	S <sub>A</sub> -I	128.0	5.8

[a] C: Kristall, N: nematische, S<sub>A</sub>: smektische A-, S<sub>C</sub>: smektische C-, S<sub>F</sub>: smektische F-Phase, I: isotrope Flüssigkeit. [b] Monotroper Übergang. [c] Summe der Enthalpien. [d] Mikroskopische Daten.

vierfach verzweigten Isogyren am Ende der Diskontinuitätslinien. Man findet darüber hinaus auch smektische A- (S<sub>A</sub>-) und C- (S<sub>C</sub>-) Phasen, mit Myelin-artigen fokalkonischen und Schlierentexturen, die den „klassischen“ Texturen von Mesophasen stäbchenförmiger organischer Verbindungen ähneln, jedoch viskoser als diese Phasen sind.

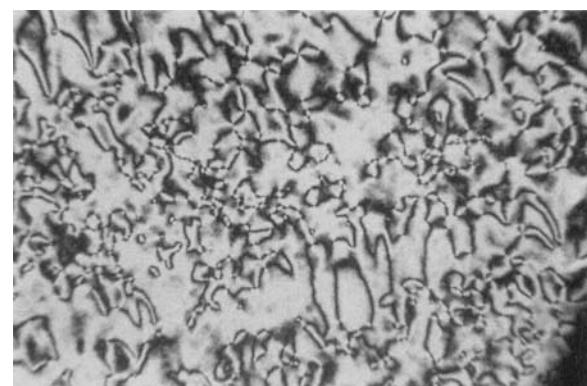


Abb. 1. Polarisationsmikroskopische Aufnahme der nematischen Phase von **3c** bei 121 °C.

Die freien Liganden **1** sind, wie auch andere bekannte Azomethine<sup>[3, 10]</sup>, typische calamitische Verbindungen und bis auf **1a** alle mesogen. Außer **3a** zeigen alle Pd-Komplexe flüssigkristallines Verhalten (Abb. 2). Die zweikernigen Komplexe **2** haben die für diesen Molekültyp charakteristischen hohen Schmelz- (> 130 °C) und Klärtemperaturen (> 180 °C), am Klärpunkt tritt in der Regel Zersetzung auf.

Deutlich anders verhalten sich die aus **2** entstandenen einkernigen Komplexe **3**. Diese sind bereits unter 90 °C flüssig-

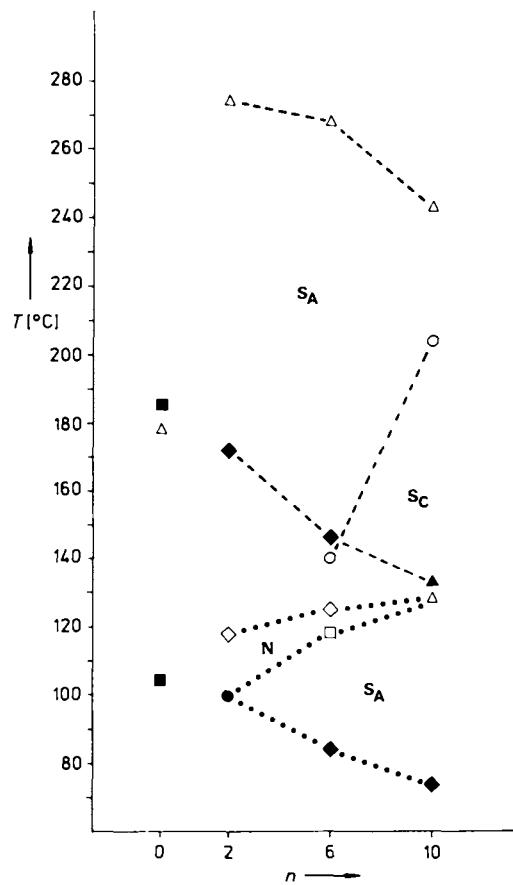


Abb. 2. Übergangstemperaturen der Pd-Komplexe **2**(---) und **3**(···) als Funktion des organischen Liganden **1**. *n* gibt die Zahl der C-Atome des Substituenten R an. **1a**: *n* = 0, **1b**: *n* = 2, **1c**: *n* = 6, **1d**: *n* = 10. ■: C-I, ●: C-N, ◆: C-S<sub>A</sub>, ▲: C-S<sub>C</sub>, □: S<sub>A</sub>-N, ○: S<sub>C</sub>-S<sub>A</sub>, ◇: N-I, ∙: S<sub>A</sub>-I.

kristallin, d.h. der Schmelzpunkt ist um etwa 50 K niedriger als bei den zweikernigen Verbindungen **2**. Die Klärtemperaturen sinken auf etwa 125 °C, was zur Folge hat, daß man diese Verbindungen wiederholt ohne Zersetzung von der Kristallinen in die isotrope Phase überführen kann. Dies ist aus verarbeitungstechnischer Sicht von großer Bedeutung.

Weiterhin fällt bei den einkernigen Komplexen **3** das regelmäßige Auftreten von N-Mesophasen auf; ein Verhalten, das bei bekannten<sup>[3]</sup> *ortho*-palladierten zweikernigen Komplexen vom Typ **2** üblicherweise nicht beobachtet wird (die leichte Zugänglichkeit von N-Phasen ist eine erwünschte Eigenschaft, die den Aufbau geordneter Strukturen bei der praktischen Anwendung von Flüssigkristallen erleichtert). Kurz, die Ordnung in den Mesophasen nimmt ab: S<sub>C</sub>-Verhalten bei **2** geht bei **3** in S<sub>A</sub>-Verhalten, S<sub>A</sub>-Verhalten bei **2** in N-Verhalten bei **3** über. Im Einklang damit zeigt der einzige bisher bekannte einkernige acac-Komplex<sup>[5]</sup> mit einem *ortho*-palladierten, phenylsubstituierten Pyrimidinliganden monotropes S<sub>A</sub>-Verhalten, der zweikernige Vorläuferkomplex dagegen enantiotropes S<sub>A</sub>-Verhalten.

Beim Übergang von den I-förmigen „eindimensionalen“ Strukturen **1** zu den hochsymmetrischen, H-förmigen „zweidimensionalen Strukturen“ **2** verbessert sich die Situation insofern drastisch, als diese nun einen breiten Mesophasenbereich aufweisen. Leider geht dies jedoch mit hohen Übergangstemperaturen und einem Mangel an nematischen Mesophasen einher. Die neuen symmetriegerüsteten, P-förmigen „zweidimensionalen“ Komplexe **3** sind ein exzellenter Kompromiß, da sie breitere Mesophasenbereiche, noch niedrigere Schmelzpunkte und ein weniger komplexes mesogenes Verhalten als die freien Liganden **1** haben. Da sich die Abfolge

I → H → P auch auf viele verwandte Komplexe übertragen läßt, sind die Zukunftsaussichten für die Herstellung maßgeschneiderter mesogener Werkstoffe recht vielversprechend.

Eingegangen am 18. Dezember 1990 [Z 4338]

- [1] Übersicht: A. M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem. 103* (1991) 370–398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30* (1991) 375–402, zit. Lit.
- [2] M. Ghedini, M. Longerini, R. Bartolino, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. 84* (1982) 207–211; M. Ghedini, S. Armentano, R. Bartolino, F. Rustichelli, G. Torquati, N. Kirov, M. Petrov, *ibid. 151* (1987) 75–91.
- [3] J. Barberá, P. Espinet, E. Lalinde, M. Marcos, J. L. Serrano, *Liq. Cryst. 2* (1987) 833–842; M. Marcos, M. B. Ros, J. L. Serrano, *ibid. 3* (1988) 1129–1136; M. B. Ros, N. Ruiz, J. L. Serrano, P. Espinet, *ibid. 9* (1991) 77–86.
- [4] P. Espinet, E. Lalinde, M. Marcos, J. Pérez, J. L. Serrano, *Organometallics 9* (1990) 555–560.
- [5] M. Ghedini, D. Pucci, *J. Organomet. Chem. 395* (1990) 105–112.
- [6] P. Espinet, J. Etxebarria, M. Marcos, J. Pérez, A. Remón, J. L. Serrano, *Angew. Chem. 101* (1989) 1076–1078; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 1065–1066.
- [7] P. Espinet, J. Pérez, M. Marcos, M. B. Ros, J. L. Serrano, J. Barberá, A. M. Levelut, *Organometallics 9* (1990) 2028–2033.
- [8] J. P. Rourke, F. P. Fanizzi, N. J. S. Salt, D. W. Bruce, D. A. Dunmur, P. E. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990*, 299.
- [9] D. Demus, L. Ritcher: *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- [10] D. Demus, H. Demus, H. Zaschke: *Flüssige Kristalle in Tabellen I*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1974, S. 97–98; D. Demus, H. Zaschke: *Flüssige Kristalle in Tabellen II*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1984, S. 199.

### Furfural als Indikator einer DNA-Spaltung durch Hydroxylierung des C5'-Kohlenstoffatoms von Desoxyribose \*\*

Von Geneviève Pratviel, Marguerite Pitié, Jean Bernadou\* und Bernard Meunier\*

Neben den natürlich vorkommenden Nucleasen, die DNA durch Hydrolyse der Phosphodiester-Bindung spalten, sind auch synthetische DNA-spalrende Verbindungen von Interesse<sup>[1]</sup>. Der all diesen Verbindungen gemeinsame Wirkmechanismus besteht im oxidativen Angriff auf die Zuckereinheiten der DNA-Kette. Ausgelöst wird eine solche Spaltung, wie auch eine DNA-Spaltung durch Radiolyse<sup>[2, 3]</sup>, durch Abstraktion eines H-Atoms von einer der C-H-Bindungen der Desoxyribose. Welche C-H-Bindung der Desoxyribose zuerst oxidiert wird, hängt vom Spaltungsreagens ab. So greift Eisen-Bleomycin<sup>[4]</sup> hauptsächlich die C4'-H-Bindung an, während Bis(*o*-phenanthrolin)kupfer bevorzugt an C1'-H reagiert<sup>[1, 5]</sup>. Neocarcinostatin oder dem Calicheamicin verwandte Wirkstoffe abstrahieren dagegen das H-Atom der C5'-H- (oder -H<sup>+</sup>) Bindung<sup>[6, 7]</sup>. Neocarcinostatin kann noch nach zwei weiteren, weniger bedeutenden Mechanismen reagieren: Dem Angriff an C1', dem eine Spaltung unter Freisetzung von Cytosin folgt<sup>[8, 9]</sup>, und dem Angriff an C4' unter Thymin-Freisetzung<sup>[10]</sup>. Auch der Abbau von Poly(dA) · Poly(rU)<sup>[\*\*]</sup> durch Bleomycin könnte zu einem geringen Teil über einen Angriff an C1' erfolgen<sup>[11]</sup>.

[\*] Prof. Dr. J. Bernadou, Dr. B. Meunier, Dr. G. Pratviel,  
M. Pitié  
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS  
205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique, der Association pour la Recherche sur le Cancer (ARC, Villejuif), der Université Paul Sabatier und der Région Midi Pyrénées gefördert.

[\*\*\*] Der Punkt zwischen den beiden polymeren Desoxynucleotid-Ketten gibt an, daß diese über gemeinsame Basenpaare verknüpft sind, ein Divis gibt die Abfolge innerhalb der Nucleotidkette an.