

Schema 1. Möglicher Reaktionsmechanismus für die Spaltung von DNA durch Hydroxylierung von Desoxyribose mit Mn-TMPyP KHSO₅. B = Base, FUR = Furfural, 5-MF = 5-Methylen-2-furanon.

Beide Reaktionswege führen zu denselben terminalen Phosphat-Resten, jedoch in unterschiedlicher Anordnung. Außerdem entstehen jeweils unterschiedliche Zuckerabbau-Produkte. In beiden Fällen findet bei Raumtemperatur ein einfacher Bruch des DNA-Strangs statt.

DNA-Modelle legen nahe, daß das H1'-Wasserstoffatom auf einem der DNA-Stränge und das H1'- oder das H5'- (oder H5'')-Wasserstoffatom einer Desoxyribose (die um zwei oder drei Basenpaare in Richtung auf das 3'-Ende der Kette verschoben ist) auf dem komplementären DNA-Strang sehr nahe beieinander liegen. Somit ist es nicht überraschend, daß kleine Unterschiede in der Wechselwirkung mit DNA in der kleinen Furche den Angriffspunkt des Spaltungsreagens verschieben können.

Wir konnten nachweisen, daß Furfural ein geeigneter Indikator für eine C5'-Hydroxylierung der DNA-Desoxyribose ist, analog zu 5-MF, das kürzlich als Indikator für eine C1'-Hydroxylierung erkannt wurde^[5, 14, 17]. Sowohl C1' auf dem einen als auch C5' auf dem anderen DNA-Strang sind häufig Angriffspunkte difunktioneller Spaltungsreagentien. Wenn eines der beiden Reaktionszentren des Spaltungsreagens auf einen DNA-Strang (auf C1') im Inneren der kleinen Furche gerichtet ist, so befindet sich das zweite Reaktionszentrum am Eingang der kleinen Furche in der Nähe eines C5'-Kohlenstoffatoms auf dem anderen DNA-Strang. Ein Beispiel dafür ist das diradikalische Zwischenprodukt des Neocarcinostatins. Die Reaktionsweise der Manganoporphyrine kann auf ähnliche Weise erklärt werden, wenn man annimmt, daß der Ligand parallel zur C1'-C5'-Achse ausgerichtet ist und sich die aktive Oxomangan-Spezies an einer der beiden *trans*-ständigen Positionen C1' oder C5' bilden kann. Eine nur geringfügig veränderte Orientierung von Spaltungsreagens und DNA kann somit für die Selektivität der C-H-Aktivierung an Desoxyribose-Einheiten in der kleinen Furche der DNA entscheidend sein.

Eingegangen am 27. Dezember 1990 [Z 4359]

CAS-Registry-Nummern:

Mn-TMPyP, 11098-9-01-0; Fur, 98-01-1; Poly(dA), 25191-20-2; Poly(dT), 25086-81-1; Poly(dC), 25609-92-1; Poly(dA) · poly(dT), 24939-09-1; Poly(dG) · poly(dC), 25512-84-9; Poly[d(A-T) · d(A-T)], 26966-61-0; Poly[d(G-C) · d(G-C)], 36786-90-0; Desoxyribonuclease, 9003-98-9; Desoxyribose, 533-67-5.

- [1] D. S. Sigman, *Biochemistry* 29 (1990) 9097.
- [2] C. von Sonntag: *The Chemical Basis of Radiation Biology*, Taylor und Francis, London 1987, S. 167–193.
- [3] J. Cadet, R. Teoule, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1975, 891.
- [4] a) S. M. Hecht, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 383; b) J. Stubbe, J. W. Kozarich, *Chem. Rev.* 87 (1987) 1107.
- [5] T. E. Goynes, D. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2846.
- [6] I. H. Goldberg, *Free Radical Biol. Med.* 3 (1987) 41.
- [7] N. Zein, A. M. Sinha, W. J. McGahren, G. A. Ellestad, *Science (Washington DC)* 240 (1988) 1198.
- [8] L. S. Kappen, I. H. Goldberg, *Biochemistry* 28 (1989) 1027.

- [9] L. S. Kappen, I. H. Goldberg, S. H. Wu, J. Stubbe, L. Worth, J. W. Kozarich, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2797.
- [10] I. Saito, H. Kawabata, T. Fujiwara, H. Sugiyama, T. Matsuura, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8302.
- [11] C. R. Krishnamoorthy, D. E. Vanderwall, J. W. Kozarich, J. Stubbe, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2008.
- [12] B. Ward, A. Skorobogaty, J. C. Dabrowski, *Biochemistry* 25 (1986) 7827.
- [13] a) E. Fouquet, G. Pratviel, J. Bernadou, B. Meunier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1169; b) J. Bernadou, G. Pratviel, F. Bennis, M. Girardet, B. Meunier, *Biochemistry* 28 (1989) 7268; c) G. Pratviel, J. Bernadou, M. Ricci, B. Meunier, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 160 (1989) 1212; d) R. B. Van Atta, J. Bernadou, B. Meunier, S. M. Hecht, *Biochemistry* 29 (1990) 4783.
- [14] J. Bernadou, B. Lauretta, G. Pratviel, B. Meunier, *C. R. Acad. Sci. Ser.* 3 309 (1989) 409.
- [15] Ein 50 µL Probe von Poly(dA) · Poly(dT) wurde nach der im Text beschriebenen Vorschrift hergestellt. Nach dem Erhitzen wurde das Reaktionsgemisch mit 300 µL Ether extrahiert, eingengt und anschließend in die GC/MS-Apparatur injiziert. (GC: Hewlett-Packard-5890; MS (70 eV): Hewlett-Packard-5970). Die gaschromatographische Trennung erfolgte mit einer Kieselgel-Kapillarsäule (12.5 m × 0.20 mm), die mit vernetztem Methylsilicon bedeckt war. Die Trennung wurde isotherm bei 80 °C, Injektor und Interface wurden bei 210 °C gehalten. Die Probe enthält nach dem Erhitzen ein Produkt, dessen Retentionszeit im GC identisch war mit der Retentionszeit einer authentischen Probe von FUR. Im Massenspektrum entsprachen der Molekülpeak (96) und das Fragmentierungsmuster des Produkts dem des FUR.
- [16] L. S. Kappen, I. H. Goldberg, *Biochemistry* 27 (1988) 4331.
- [17] Auch bei der γ-Strahlung von DNA wird die C1'-H-Bindung des Zuckers hydroxyliert [2, 3]. Es sollte jedoch angemerkt werden, daß in diesem Fall ohne die thermischen Reaktionsschritte (d.h. Bildung von 5-MF aus dem Zwischenprodukt I in Schema 1), aber nach saurer Hydrolyse der DNA nicht 5-MF, sondern Desoxyribonolacton als Oxidationsprodukt des Zuckers entsteht.

Einstufige Synthese von Organolanthanoid(II)-Komplexen aus dem Metall**

Von Anja Recknagel und Frank T. Edelmann*

Die Organometallchemie der zweiwertigen Lanthanoide hat sich in den letzten zehn Jahren zu einem faszinierenden Forschungsgebiet entwickelt^[1]. Eine zentrale Rolle spielen dabei die Decamethylmetallocen-Derivate des Samariums, Europiums und Ytterbiums. Als prominentes Beispiel sei das ungewöhnlich reaktive THF-Addukt des Decamethylsamarocens, [Cp₂Sm(thf)₂]^[2], genannt. Diese von Evans et al. erstmals synthetisierte Verbindung reagiert mit einer Vielzahl von Substraten zu Organosamarium(III)-Komplexen^[1c]. Die Palette neuartiger Reaktionen von [Cp₂Sm(thf)₂] reicht von der reduktiven CO-Trimerisierung^[3] über die Dimerisie-

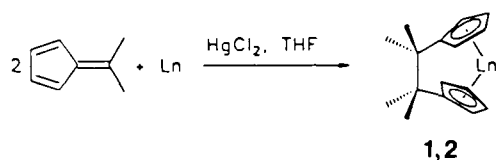
[*] Dr. F. T. Edelmann, Dipl.-Chem. A. Recknagel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

[**] Herrn Prof. Dr. H. W. Roesky danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. F.T.E. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitationsstipendium.

rung von Phosphaalkinen^[4] bis hin zur Bildung des ersten N₂-Komplexes eines f-Elements^[5].

Cyclopentadienylkomplexe der zweiwertigen Lanthanoide sind durch zweistufige Synthesen zugänglich^[1]. Vielfach bewährt hat sich die Umsetzung von Lanthanoid(II)-iodid mit Alkalimetalcyclopentadieniden, mit der sich Komplexe wie [Cp*₂Sm(thf)₂], [Cp*₂Yb(Et₂O)] und [(Me₃Si)₂C₅H₃]₂-Sm(thf)₂^[6] herstellen lassen. Eine weitere Methode ist die Reduktion von Bis(cyclopentadienyl)lanthanoid(III)-halogeniden mit Alkalimetallen^[1]. Wir berichten hier über eine neuartige Direktsynthese von Organolanthanoid(II)-Komplexen aus dem Metall, wobei der organische Ligand während der Reaktion gebildet wird.

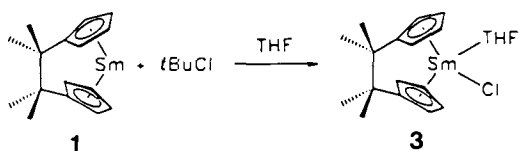
Gibt man zu einer Suspension von aktiviertem Samarium- oder Ytterbumpulver in THF zwei Äquivalente 6,6-Dimethylfulven, so wird nach einer Induktionsphase von ca. 2–4 h die Lösung intensiv rot (Yb) oder violett (Sm). Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur hat sich das Metall nahezu aufgelöst. Aus den filtrierten Reaktionslösungen lassen sich die Organolanthanoid(II)-Komplexe **1** (Ln = Sm) und **2** (Ln = Yb) in 46 bzw. 75% Ausbeute isolieren. Offensichtlich bildet sich im Verlauf der Reaktion durch Reduktion und anschließende Dimerisierung des 6,6-Dimethylfulvens der difunktionelle, C₂-verbrückte Bis(cyclopentadienyl)-Ligand [Me₄C₂(C₅H₄)₂]²⁻ (Schema 1).



Schema 1. 1: Ln = Sm, 2: Ln = Yb.

Die Verbindungen **1** (tiefviolette Kristalle) und **2** (dunkelrote Kristalle) sind sehr luftempfindlich und in THF gut, in Hexan dagegen kaum löslich. Die EI-Massenspektren beider Verbindungen zeigen mit hoher Intensität den Molekülpeak der unsolvatisierten Spezies [(Me₄C₂(C₅H₄)₂)]Ln. Auch die Analysendaten und ¹H-NMR-Spektren belegen, daß die Komplexe **1** und **2** kein koordiniertes THF enthalten. Eine vergleichbare Reaktion ist aus der Chemie der Erdalkalimetalle bekannt. So entsteht aus Magnesium und 6,6-Dimethylfulven in THF/CCl₄ das Bis-Grignard-Reagens [Me₄C₂(C₅H₄)MgCl]₂ · 4 THF, das allerdings im Gegensatz zu **1** und **2** in THF unlöslich ist^[7]. Ungeklärt ist noch, ob auch die schwereren Erdalkalimetalle in gleicher Weise mit Fulvenen reagieren.

Die neuen Organolanthanoid(II)-Komplexe **1** und **2** sollten ebenso reaktiv sein wie ihre Cp*-Analoge. **1** läßt sich zum Beispiel mit *tert*-Butylchlorid außerordentlich leicht in den Organosamarium(III)-Komplex **3** überführen.



Die gelbe, thermisch sehr stabile Verbindung **3** wurde spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert. Das EI-Massenspektrum zeigt bei *m/z* 471 den Molekülpeak, dessen Isotopenmuster mit dem für C₂₀H₂₈ClOSm berechneten exakt übereinstimmt. Ihre leichte Zugänglichkeit macht die Lanthanoid(II)-Komplexe **1** und **2** zu attraktiven Aus-

gangsmaterialien für die Metallorganische Synthese. Ausgehend von Verbindungen des Typs **3** ist es nur noch ein kleiner Schritt zu potentiell katalytisch aktiven Organolanthanoid(III)-Komplexen.

Experimentelles

Wegen der ausgeprägten Luftempfindlichkeit der hier beschriebenen Verbindungen wurden alle Reaktionen unter nachgereinigtem Stickstoff in sauerstoff- und wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

1: Zur Suspension von 2.00 g (13.3 mmol) Sm-Pulver in 20 mL THF gibt man ca. 100 mg HgCl₂ und läßt 2 h bei 20 °C rühren. Nach Zutropfen von 1.41 g (13.3 mmol) 6,6-Dimethylfulven **8** in 100 mL THF wird weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die nun tiefviolette Lösung wird durch eine dünne Schicht Celite filtriert und das Filtrat auf 50 mL eingengt. Kristallisation bei –25 °C liefert 2.21 g (46%) tiefviolette Kristalle; Fp = 158 °C. Korrekte Elementaranalyse (C,H): IR (Nujol): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ = 1261 m, 1040 s, 869 m, 765 s; EI-MS: *m/z* 364 (M⁺, 24%), 259 ([Me₂C(C₅H₄)]Sm⁺, 18), 91 ([MeC(C₅H₄)]⁺, 100); ¹H-NMR (80 MHz, [D₈]THF): δ = 15.5–15.0 (m, 8 H, C₅H₄), 6.6 (s, br, *v*_{1,2} = 30 Hz, 12 H, Me).

2: Analog erhält man aus 2.00 g (11.6 mmol) Yb-Pulver und 1.22 g (11.6 mmol) 6,6-Dimethylfulven 3.34 g (75%) eines dunkelroten Kristallpulvers (Fp = 142 °C). Korrekte Elementaranalyse (C,H): IR (Nujol): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ = 1261 m, 1034 s, 880 m, 802 m, 728 vs; EI-MS: *m/z* 386 (M⁺, 87%), 279 [Me₂C(C₅H₄)]Yb⁺, 72), 91 ([MeC(C₅H₄)]⁺, 100); ¹H-NMR (80 MHz, [D₈]THF): δ = 5.90–4.42 (m, 8 H, C₅H₄), 1.17 (s, br, *v*_{1,2} = 6 Hz, 12 H, Me).

3: Aus 2.00 g (13.3 mmol) Sm-Pulver und 1.41 g (13.3 mmol) 6,6-Dimethylfulven wird eine THF-Lösung von **1** bereitet und nach Filtration direkt mit 1.18 g (12.8 mmol) *t*BuCl versetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird die nun orangefarbene Lösung zur Trockne eingedampft. Umkristallisieren des Rückstands aus ca. 30 mL Toluol liefert 2.50 g (40%) eines gelben Kristallpulvers, das sich ab 260 °C zersetzt. Korrekte Elementaranalyse (C,H): IR (Nujol): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ = 1258 s, 1045 s, 853 m, 785 m, 609 m; EI-MS: *m/z* 471 (M⁺, 12%), 364 ([Me₄C₂(C₅H₄)₂]Sm⁺, 27), 259 ([Me₂C(C₅H₄)]Sm⁺, 100); ¹H-NMR (800 MHz, C₆D₆): δ = 15.9 (m, 4 H, THF), 8.7 (m, 4 H, THF), 7.1 (m, 8 H, C₅H₄), 1.2 (s, br, 12 H, Me).

Eingegangen am 24. Januar 1991 [Z 4400]

CAS-Registry-Nummern:

1, 133165-05-6; **2**, 133165-06-7; **3**, 133165-07-8; Sm, 7440-19-9; Yb, 7440-64-4; 6,6-Dimethylfulven, 2175-91-9.

- [1] Übersichtsartikel: a) H. Schumann, *Angew. Chem.* **96** (1984) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 474; b) W. J. Evans, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 131; c) W. J. Evans, *Polyhedron* **6** (1987) 803; d) I. P. Beletskaya, G. Z. Suleimanov, *Organomet. Chem. USSR 1 (Engl. Transl.)* **1** (1988) 3.
- [2] a) W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* **4** (1985) 112; b) W. J. Evans, J. W. Grate, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3728.
- [3] W. J. Evans, J. W. Grate, L. A. Hughes, H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 941.
- [4] A. Recknagel, D. Stalke, H. W. Roesky, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **101** (1989) 496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 445.
- [5] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6877.
- [6] W. J. Evans, R. A. Keyer, J. W. Ziller, *J. Organomet. Chem.* **394** (1990) 87.
- [7] H. Schwemmlin, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **254** (1983) 69.
- [8] W. Freiesleben, *Angew. Chem.* **75** (1963) 576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2** (1963) 396.

Methylenphosphonium-Ionen**

Von Hansjörg Grützmaker* und Hans Pritzkow

Stabile Silaethene **1**^[1] und Phosphinoborane **2**^[2] sind gut bekannt, dagegen konnte erst kürzlich das zu diesen Verbindungen isostrukturelle Methylenphosphonium-Ion **3** vollständig charakterisiert werden^[3]. Obwohl die Molekülhähf-

[*] Dr. H. Grützmaker, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie von Prof. W. Sundermeyer und Prof. G. Huttner gefördert. Wir danken Prof. R. Ahlrichs herzlich für hilfreiche Diskussionen.