



Abbildung 4. Von links nach rechts: Lösungen von C_{60} in 1,2-Dichlorbenzol (12DCB), 1,2,3,5-Tetramethylbenzol (1235TMB) und 1,2-Dimethoxybenzol (12DMOB), jeweils bei einer Konzentration von $7.1 \times 10^{-4} \text{ M}$.



Abbildung 5. $1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ Lösungen von C_{60} in den Lösungsmitteln T, FB, CB, MOB, IPB, 12DCB, 12DMOB und 1235TMB (von links nach rechts). Abkürzungen siehe Tabelle 2.

Im sichtbaren Bereich, in dem C_{60} nahe 630 nm absorbiert, sind die hervorstechenden Merkmale die Durchlässigkeit im Blauen (424–492 nm), bereits von Ajie et al.^[9] bemerkt, und im Roten (650 nm). Das menschliche Auge nimmt eine schöne Purpurlösung wahr, weil in diesen beiden Bereichen die Absorption schwach ist.

Unsere Versuchsreihen ergaben folgendes Bild: 1) Es existieren bei höheren Konzentrationen keine Aggregate oder Suspensions; denn in diesen Lösungen treten nach Filtration keine Änderungen auf, und das Lambert-Beer-Gesetz wird stets befolgt. 2) Die Farbänderungen von C_{60} mit der Konzentration beruhen nicht auf der Existenz von CT-Komplexen zwischen C_{60} und einigen aromatischen Verbindungen, denn in solchen Lösungsmitteln sind die Spektren deckungsgleich, wenn die Konzentrationen normiert sind (dies schließt eine Auswirkung der Konzentration auf die Mengenverhältnisse der Spezies aus, die im Sichtbaren absorbieren).

Da die Absorptionsspektren des Fulleren C_{60} wegen seiner unpolaren Natur ziemlich unempfindlich gegenüber dem Lösungsmittel sind, treten keine deutlichen Verschiebungen auf – weder bathochrome noch hypsochrome. In Abbildung 6 sind

die Spektren bei den Lösungsmitteln dargestellt, die in dieser vorliegenden Arbeit verwendet wurden. Die Konzentration betrug jeweils $7.3 \times 10^{-5} \text{ M}$. Wir folgern daher, daß die Ursache des Phänomens vor allem in den unterschiedlich starken Absorptionen zwischen 400 nm und 500 nm liegt, die das menschliche Auge als Farbabweichungen wahrnimmt.

Experimentelles

Das verwendete C_{60} stammte von der Firma MER und wies eine Reinheit > 99.5% auf. Soweit verfügbar, wurden Lösungsmittel von Aldrich mit einer Reinheit von über 99% eingesetzt: Flourbenzol (FB), Toluol (T), Chlorbenzol (CB), Methoxybenzol (MOB), Isopropylbenzol (IPB), 1,2-Dichlorbenzol (12DCB) und 1,2-Dimethoxybenzol (12DMOB). Das Lösungsmittel 1,2,3,5-Tetramethylbenzol (1235TMB) stammte ebenfalls von Aldrich, war aber nur von technischer Qualität. Die UV/VIS-Spektren der C_{60} -Lösungen wurden mit einem Cary-210-Spektrophotometer aufgenommen; die Küvetten hatten einen Lichtweg von 0.1 oder 1.0 cm. Bei den Lösungen mit den höchsten Konzentrationen wurde dabei wegen der starken Absorption der Sättigungsbereich des Spektrometersignals erreicht. In diesen Fällen verwendeten wir deshalb ein Cary-5-Spektrophotometer. Dessen Küvette hatten einen variablen Lichtweg, den wir auf 0.005 cm einstellten.

Ein eingegangen am 23. Juni 1994 [Z 7068]

Stichworte: C_{60} · Fullerene · Lösungsmittelleffekte · UV-Vis-Spektroskopie

- [1] O. Ermer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1339–1351.
- [2] W. A. Scrivens, J. M. Tour, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1207–1209.
- [3] Y. Wang, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 764–767.
- [4] Y. Wang, L. T. Cheng, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1530–1532.
- [5] C. N. R. Rao, R. Seshadri, A. Govindaraj, J. P. Mittal, H. Pal, T. Mukherjee, *J. Mol. Struct.* **1993**, *300*, 289–301; R. Seshadri, F. D'Souza, V. Krishnan, C. N. R. Rao, *Chem. Lett.* **1993**, 217–220.
- [6] R. Seshadri, C. N. R. Rao, H. Pal, T. Mukherjee, J. P. Mittal, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *205*, 395–398.
- [7] R. M. Williams, J. W. Verhoeven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, *111*, 531–532.
- [8] R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, D. C. Lorents, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3379–3383.
- [9] H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Krätscher, Y. Rubin, K. E. Schriver, D. Sensharma, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8630–8633.

Photochemisch schaltbare Phasentrennung in hydrophob modifizierten Poly(acrylamid)/Tensid-Systemen**

Jochem J. Effing und Jan C. T. Kwak*

In den letzten Jahren haben selbstorganisierende chemische Systeme stark an Interesse gewonnen. Typische Bausteine für supramolekulare Strukturen in Wasser sind Tenside oder allgemein Amphiphile. Deren Fähigkeit zur Selbstorganisation kann durch Einbau funktioneller Gruppen (z.B. photoaktiven^[1] oder redoxaktiven^[2] Einheiten) beeinflußt werden. Wechselwirkungen zwischen Polymeren und Tensiden in wäßrigem Milieu führen zur Bildung von Komplexen mit speziellen physikalisch-chemischen Eigenschaften. Solche Systeme sind für sehr

[*] Prof. Dr. J. C. T. Kwak, Dr. J. J. Effing
Department of Chemistry, Dalhousie University
Halifax, Nova Scotia B3H 4J3 (Kanada)
Telefax: Int. + 902/494-1310

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), vom Killam Trust der Dalhousie University (Stipendien für J.J.E.) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Die Autoren danken I. J. McLennan für die hilfreichen Diskussionen.

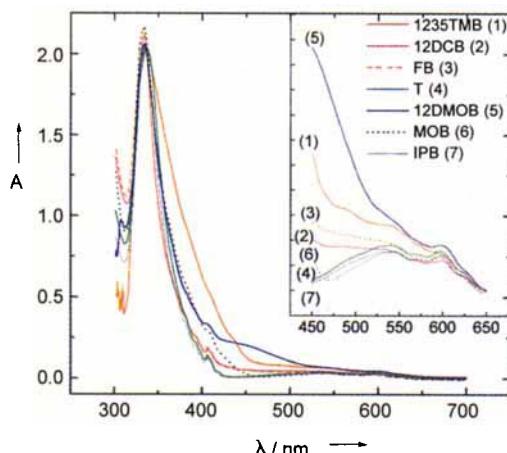


Abbildung 6. UV/VIS-Spektren von C_{60} in verschiedenen Lösungsmitteln bei einer Konzentration von $7.3 \times 10^{-5} \text{ M}$.

unterschiedliche Anwendungsgebiete, zum Beispiel als Detergentien, zur Arzneimittelformulierung und zur Tertiärförderung von Erdöl von großer Bedeutung^[3]. Von besonderem Interesse sind hydrophob modifizierte Polymere, da bei diesen die Stärke der hydrophoben Wechselwirkungen zwischen Polymer und Tensid und die Struktur der Komplexe für spezielle Anwendungen in Grenzen maßgeschneidert werden können.

Wir berichteten kürzlich über eine assoziative Phasentrennung in einer Mischung aus einem hydrophob modifizierten Poly(acrylamid) (HPAM) und Natriumdodecylsulfat (SDS)^[4]. Bei dem Polymer handelte es sich um ein Copolymer aus Acrylamid und *N*-Decylacrylamid, wobei der Anteil des hydrophoben Monomers 2 Mol-% betrug. Die Phasentrennung wurde durch Zugabe von Salz (Na_2SO_4) induziert; der Zweiphasenbereich lag bei tiefen Temperaturen. Sowohl die Gelphase als auch die überstehende Lösung enthielten Tensid und Polymer. Hier berichten wir nun über eine lichtinduzierte Phasentrennung in einem wässrigen Polymer/Tensid-System, bei dem das Copolymer Azobenzol als funktionelle hydrophobe Gruppe enthält. Die Idee, Azobenzolderivate als hydrophobe Seitengruppen in den Poly(acrylamiden) zu verwenden, wurde durch Arbeiten über photoaktive Tenside von Shinkai et al.^[5] und der Untersuchungen von Irie et al.^[6] über die Löslichkeitseigenschaften von Azobenzol-haltigen Polymeren initiiert. Die *trans-cis*-Isomerisierung des Chromophors führt zu einer drastischen Änderung in dessen Struktur und Dipolmoment (Polarität), was zu unterschiedlich starken hydrophoben Wechselwirkungen zwischen Copolymer und Tensid führt und damit auch das Phasenverhalten der Mischungen beeinflußt. Solche lichtinduzierten Phasentrennungen mit linearen und auch vernetzten Polymeren eröffnen interessante Möglichkeiten für den Entwurf funktionaler Materialien (optische Schalter, elektrorheologische Flüssigkeiten etc.).

Die hydrophob modifizierten Poly(acrylamide) wurden durch radikalische Copolymerisation von Acrylamid und 4-Acrylamidoazobenzol (2 Mol-% bezogen auf Acrylamid) bei 60 °C in *tert*-Butylalkohol oder Dimethylsulfoxid (DMSO) hergestellt. Als Initiator wurde Azobis(isobutyronitril) (AIBN) verwendet. Die Initiatorkonzentration betrug 0.5 Mol-% bezogen auf die Acrylamideinwage^[7]. Die Zusammensetzung der Copolymeren wurde UV/Vis-spektroskopisch bestimmt^[8]. Im Falle der Polymerisation in *tert*-Butylalkohol wurden 1.2 Mol-% Acrylamidoazobenzol in das Copolymer eingebaut, in DMSO nur 0.9 Mol-%. Die intrinsische Viskosität (gemessen in DMSO) und folglich die Molmasse des in DMSO polymerisierten Copolymers ist höher als im Falle des in *tert*-Butylalkohol erhaltenen Polymeren. Im folgenden wird das in *tert*-Butylalkohol hergestellte Copolymer als PAM-Azo-1.2 bezeichnet und das aus der Polymerisation in DMSO erhaltene Copolymer (mit der höheren Molmasse) als PAM-Azo-0.9.

Mischungen aus ionischen Tensiden und diesen neuen Copolymeren zeigen das gleiche Phasenverhalten wie alkylsubstituierte Poly(acrylamide)^[4]. Abbildung 1 zeigt Klärtemperaturen für den Übergang vom Zweiphasengebiet (bei tieferen Temperaturen) in das Einphasengebiet für Lösungen aus PAM-Azo-0.9 und PAM-Azo-1.2 (Konzentration jeweils 1 Gew.-%) in Abhängigkeit von der SDS-Konzentration bei mehreren Na_2SO_4 -Konzentrationen. Im Falle von PAM-Azo-1.2, dem Copolymer mit der niedrigeren Molmasse, tritt oberhalb Raumtemperatur in Mischungen mit SDS Phasentrennung nur bei Na_2SO_4 -Konzentrationen über 0.4 M auf. Dagegen kann für PAM-Azo-0.9 in Mischung mit SDS ein kleines Zweiphasengebiet schon bei einer Na_2SO_4 -Konzentration von 0.07 M beobachtet werden. Der Konzentrationsbereich des Tensids, in dem Phasentrennung auftritt, ist aber schmal, und die Übergangstemperaturen zum

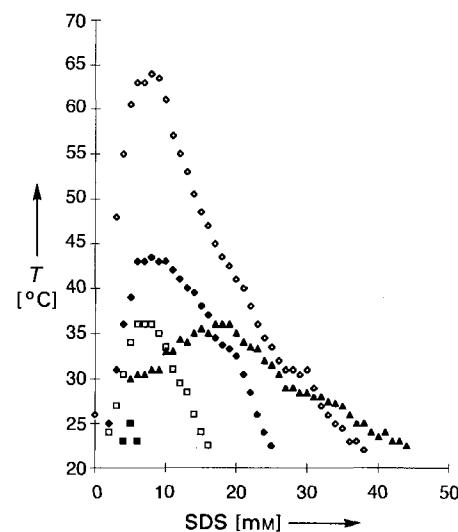


Abb. 1. Abhängigkeit der Übergangstemperaturen vom Zweiphasen- in das Einphasengebiet für PAM-Azo-0.9 und PAM-Azo-1.2 in Abhängigkeit von der SDS-Konzentration bei mehreren Na_2SO_4 -Konzentrationen: PAM-Azo-0.9: ■ = 0.07 M, □ = 0.1 M, ◆ = 0.2 M, ○ = 0.5 M Na_2SO_4 ; PAM-Azo-1.2: ▲ = 0.5 M Na_2SO_4 ; die Polymerkonzentration betrug 1 Gew.-%.

Einphasensystem liegen bei 23–25 °C. Mit steigender Salzkonzentration nehmen sowohl die Übergangstemperaturen als auch der Konzentrationsbereich des Tensids, über den Phasentrennung stattfindet, zu. Die Übergangstemperaturen der PAM-Azo-0.9/SDS-Mischungen bei einer Salzkonzentration von 0.5 M liegen deutlich höher als die der PAM-Azo-1.2/SDS-Systeme. Weitere Unterschiede bestehen darin, daß im Falle von PAM-Azo-0.9 die Übergangstemperaturen ihren Maximalwert verglichen mit PAM-Azo-1.2 bei etwa der halben SDS-Konzentration erreichen und daß das Maximum viel stärker ausgeprägt ist. Bei beiden Polymeren dagegen sind die Konzentrationsbereiche (bei 0.5 M Salzkonzentration), über die das Zweiphasengebiet existiert, ähnlich breit. Die höheren Übergangstemperaturen für die PAM-Azo-0.9-Systeme röhren wohl von der höheren Molmasse von PAM-Azo-0.9 verglichen mit PAM-Azo-1.2 her, während die niedrigere SDS-Konzentration im Maximum der Übergangstemperaturkurve auf den geringeren Substitutionsgrad mit Azobenzoleinheiten zurückzuführen ist. Das geringer substituierte Copolymer PAM-Azo-0.9 ist früher mit Tensid gesättigt als das höher substituierte PAM-Azo-1.2. Beide Polymeren zeigen auch mit dem kationischen Tensid Tetradecyltrimethylammoniumbromid (TTAB) eine assoziative Phasentrennung, wenn als Salz MgSO_4 zugesetzt wird. In 0.5 M Na_2SO_4 Lösung dagegen kann nur im Falle von PAM-Azo-0.9 ein Zweiphasengebiet mit TTAB beobachtet werden. Das Phasenverhalten dieser Systeme wird gegenwärtig untersucht.

Die Photographien in Abbildung 2 zeigen den drastischen Effekt der lichtinduzierten *trans-cis*-Isomerisierung der Azobenzolseitengruppen auf das Phasenverhalten. Auf der linken Seite sind die phasengetrennten Systeme (*trans*-Azobenzol) vor der Bestrahlung und auf der rechten Seite die durch Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 350 nm erhaltenen Einphasensysteme (*cis*-Azobenzol) abgebildet^[9]. Das obere System enthält 3 Gew.-% PAM-Azo-1.2, 32 mM SDS und 0.5 M Na_2SO_4 , das untere System enthält 1 Gew.-% PAM-Azo-0.9 in einer Lösung, die 4.5 M in TTAB und 0.5 M in MgSO_4 ist. Dieser lichtinduzierte Phasenübergang ist vollständig reversibel und kann beliebig oft wiederholt werden. Unserer Kenntnis nach ist dies das erste Mal, daß bei Polymer/Tensid-Komplexen ein solches Verhalten beobachtet wurde.

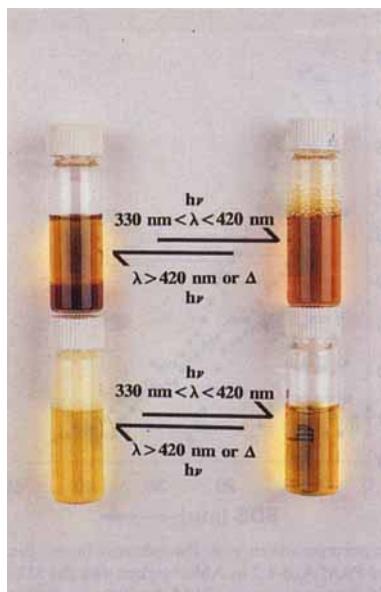


Abb. 2. Reversible Übergang der phasengetrennten Systeme zu den Einphasensystemen durch Bestrahlung bei 25 °C. Oben: 3 Gew.-% PAM-Azo-1.2, 32 mM SDS, 0.5 M Na_2SO_4 ; unten: 1 Gew.-% PAM-Azo-0.9, 4.5 mM TTAB und 0.5 M MgSO_4 .

Die Aggregation der Tenside an die Copolymeren und der Einfluß der *trans-cis*-Isomerisierung auf die Stärke der hydrophoben Wechselwirkungen zwischen Polymer und Tensid kann ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Durch die Bindung an die Azobenzolseitengruppen ändert sich aufgrund des aromatischen Ringstroms die Lage der Signale der Tensid-Protonen. Die Auftragungen in Abbildung 3 zeigen die Veränderungen in

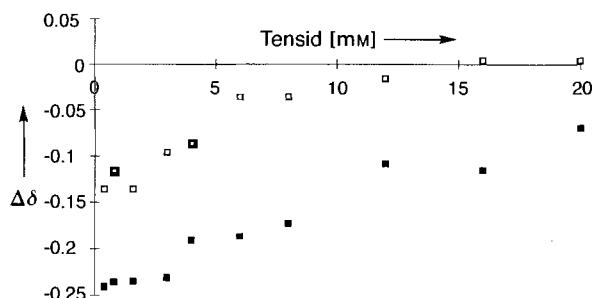


Abb. 3. Änderungen der ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen von SDS (Protonen der Methylengruppen 3–11) und von TTAB (Protonen der Methylengruppen 3–13) bei 25 °C in Anwesenheit von PAM-Azo-1.2: ■ = SDS; □ = TTAB; $\Delta\delta = \delta$ (in 1.5 Gew.-% PAM-Azo-1.2) – δ (in Wasser).

der chemischen Verschiebung der Protonen der Methylengruppen 3–11 im Falle von SDS und der Methylengruppen 3–13 im Falle von TTAB in Gegenwart von 1.5 Gew.-% PAM-Azo-1.2 bei 25 °C (die Position 1 ist definiert als die Methylengruppe, die der Sulfat- bzw. Ammoniumgruppe direkt benachbart ist). Die Tenside binden bereits bei sehr niedrigen Konzentrationen (0.4 mM) an die Polymere, was sich in anfänglichen Unterschieden (vergleichen mit dem freien Tensid) der chemischen Verschiebung von $\Delta\delta = 0.23$ für SDS und von $\Delta\delta = 0.13$ für TTAB wiederspiegelt. Mit steigender Tensidkonzentration gehen die Verschiebungsdifferenzen wegen des steigenden Verhältnisses von gebundenem Tensid zu Azobenzolgruppen stetig gegen Null, bis die hydrophoben Azobenzoleinheiten abgesättigt sind und die Konzentration an freiem Tensid zunimmt. Im Falle des

kationischen Tensids TTAB erreicht $\Delta\delta$ den Wert Null bereits bei einer Konzentration von 10–12 mM, während für SDS selbst bei einer Konzentration von 20 mM $\Delta\delta$ immer noch 0.07 beträgt.

Daß die Überführung der *trans*-Azobenzol-Seitengruppen in die *cis*-Form zu einer Schwächung, wenn nicht gar Unterdrückung der Tensidaggregation an den Copolymeren führt, ist aus den ^1H -NMR-Spektren (Abb. 4) der PAM-Azo-1.2/Tensid-Mischungen (0.5 Gew.-% Polymer in 2 mM Tensidlösung) vor (un-

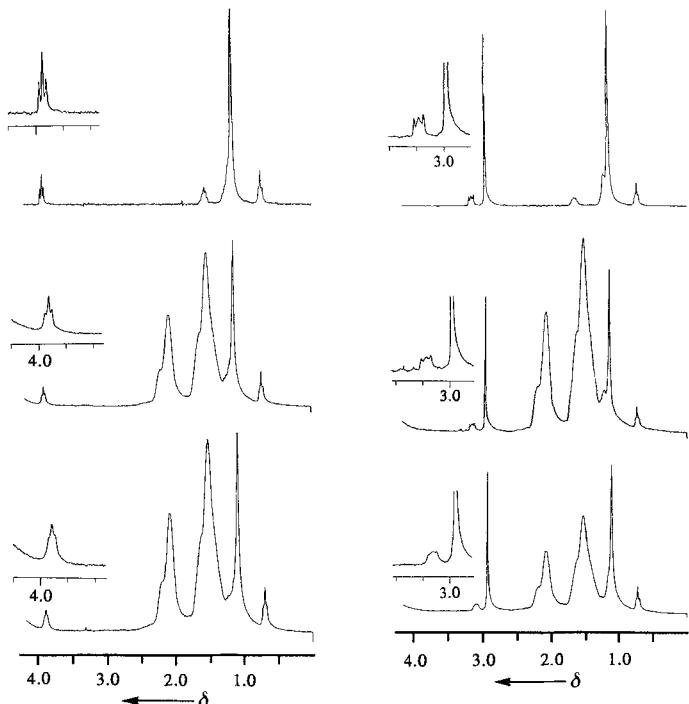


Abb. 4. Linke Spalte: ^1H -NMR-Spektren (250 MHz, D_2O) von PAM-Azo-1.2/SDS-Mischungen vor (unteres Spektrum) und nach Bestrahlung bei 350 nm (mittleres Spektrum) und von reinem SDS (oberes Spektrum); rechte Spalte: ^1H -NMR-Spektren (250 MHz, D_2O) von PAM-Azo-1.2/TTAB-Mischungen vor (unteres Spektrum) und nach Bestrahlung bei 350 nm (mittleres Spektrum) und von reinem TTAB (oberes Spektrum). In beiden Fällen betrug die Polymerkonzentration 0.5 Gew.-%, und alle Lösungen waren 2 mM in Tensid. Alle Spektren wurden bei 25 °C aufgenommen.

tere Spektren) und nach Bestrahlung der Proben (mittlere Spektren) bei 350 nm ersichtlich. Zum Vergleich sind die Spektren der freien Tenside (2 mM Lösungen) ebenfalls abgebildet (obere Spektren). Die Bestrahlung führt zu einer Änderung der chemischen Verschiebungen der Tensidprotonen in Richtung der Werte für das freie Tensid, gleichzeitig werden die Signale schärfer und spalten auf. Am deutlichsten ist dies an den Peaks der α -Protonen bei $\delta = 3.93$ (SDS) und bei $\delta = 3.17$ (TTAB) zu beobachten. Im Fall von TTAB spaltet das Signal bei $\delta = 1.117$ durch die *trans-cis* Isomerisierung auf, so daß das Signal der γ -Protonen (Methylengruppe 3) deutlich getrennt von den Signalen der Protonen an den Methylengruppen 4–13 bei $\delta = 1.147$ ist.

Wir konnten zeigen, daß durch Licht schaltbare Phasenübergänge in Polymer/Tensid-Systemen durch die Verwendung von Azobenzolseitengruppen enthaltenen Poly(acrylamiden) erreichbar sind. Solche hydrophob modifizierten Polymere zeigen eine assoziative Phasentrennung in salzhaltigen Lösungen mit SDS und TTAB, wenn die Azobenzolgruppen in der *trans*-Form

vorliegen. Durch Isomerisierung zur *cis*-Form klärt das Zweiphasensystem in ein Einphasensystem.

Eingegangen am 22. Juni 1994 [Z 7061]

Stichworte: *trans-cis*-Isomerisierung · Phasentrennung · Tenside · Poly(acrylamide)

- [1] S. Tazuke, S. Kurihara, H. Yamaguchi, T. Ikeda, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 249–251.
 - [2] T. Saji, K. Hoshino, S. Aoyagi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6865–6868.
 - [3] a) E. D. Goddard in *Surfactants in Solution*, Vol. 11 (Hrsg.: K. L. Mittal, D. O. Shah), Plenum, New York, **1991**, S. 219; b) *Polymers in Aqueous Media* (Hrsg.: J. E. Glass) (*Adv. Chem. Ser.* **1989**, 223).
 - [4] J. J. Effing, I. J. McLennan, J. C. T. Kwak, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2499–2502.
 - [5] S. Shinkai, K. Matsuo, A. Harada, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1982**, 1261–1265.
 - [6] a) M. Irie, H. Tanaka, *Macromolecules* **1983**, *16*, 210–214; b) D. Kungwatchakun, M. Irie, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1988**, *9*, 243–246.
 - [7] Während der Polymerisation in *tert*-Butylalkohol fällt das Polymer aus. Nach einer Reaktionsdauer von 8 h wurden die Lösungen abgekühlt und das Polymer abfiltriert oder im Falle der Polymerisation in DMSO in Ethanol ausgefällt. Beide Präzipitate wurden dreimal je 12 h in Aceton gerührt, um restliches Monomer und Lösungsmittel zu entfernen und anschließend aus Wasser gefriergetrocknet.
 - [8] Zur Erstellung einer Eichkurve wurde 4-Propionamidoazobenzol, dessen UV/Vis-Spektrum identisch mit dem des Copolymeren ist, als Modellverbindung synthetisiert. Bei der Auswertung der Copolymerzusammensetzung wurde davon ausgegangen, daß die Modellverbindung und der polymergebundene Chromophor den gleichen Extinktionskoeffizienten haben.
 - [9] Als Lichtquelle wurde eine Stablampe „Spectroline Miniature UV Quartz Pencil Lamp“ (Typ 36-380) verwendet. Die Lampe emittiert Licht von 310 bis 410 nm und hat zwei Intensitätsmaxima bei 350 nm ($0.78 \mu\text{W}\text{cm}^{-2}\text{nm}^{-1}$) und 365 nm ($1 \mu\text{W}\text{cm}^{-2}\text{nm}^{-1}$).

Photosensibilisierte Bildung von 8-Hydroxy-2'-desoxyguanosin in Lachs-Testes-DNA durch Furocumarinhydroperoxide: ein neuartiges, intercalierendes „Photo-Fenton“-Reagens für oxidative DNA-Schädigung**

Waldemar Adam*, Jean Cadet, Francesco Dall'Acqua,
Bernd Epe, Danaboyina Ramaiah
und Chantu R. Saha-Möller

Die oxidative DNA-Schädigung^[1], bei der durch reaktive Sauerstoffspezies wie Hydroxyl- und Alkoxyradikale^[2], Singulett-Sauerstoff^[3] und Superoxid-Ionen^[2a] Oxidationsprodukte der DNA-Basen gebildet werden, spielt eine wesentliche Rolle in der Mutagenese und Canzerogenese^[1]. Das als mutagen ausge-

[*] Prof. Dr. W. Adam, Dr. D. Ramaiah, Dr. C. R. Saha-Möller
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4606

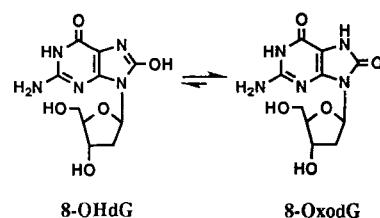
Dr. J. Cadet
CEA/Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée
SESAM/Lésions des Acides Nucléiques
Grenoble (France)

Prof. Dr. F. Dall'Aqua
Department of Pharmaceutical Sciences, University of Padova (Italien)

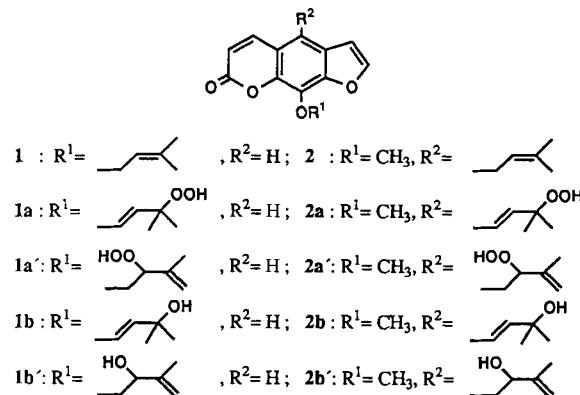
Prof. Dr. B. Epe
Institut für Pharmakologie und Toxikologie der Universität Würzburg

[**] Wir danken Herrn Dr. T. Linker für die Aufnahme der ESR-Spektren. Dr. D. Ramaiah dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die Gewährung eines Forschungsstipendiums (1992/1993). Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 172 „Molekulare Mechanismen kanzerogener Primärveränderungen“) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

wiesene^[4 – 6] DNA-Oxidationsprodukt 8-Hydroxy-2'-desoxyguanosin (8-OHdG)^[17] wurde in den vergangenen Jahren sehr intensiv untersucht^[21]. Da eine Beteiligung von Hydroxylradikalen als reaktive Spezies in der oxidativen DNA-Schädigung angenommen wird^[11], war es von Interesse, die eigentliche Rolle der Hydroxylradikale bei der Bildung von 8-OHdG zu untersuchen. Die herkömmlichen chemischen Hydroxylradikal-Quellen, z.B. $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton-Reaktion)^[19] sind für diesen Zweck nur bedingt geeignet, da sie neben Hydroxylradikalen weitere reaktive Agentien wie Superoxid-Ionen oder Metall-Sauerstoff-Spezies erzeugen^[10]. Daher sind effiziente Methoden für die Erzeugung von Hydroxylradikalen erforderlich, die Übergangsmetalle vermeiden.



Vor kurzem haben wir darüber berichtet^[11], daß die Furocumarinhydroperoxide **1a** und **1a'** sowie **2a** und **2a'**, die durch Photooxygenierung^[12] von Imperatorin **1** oder des Alloimperatorin-Derivates **2** leicht zugänglich sind, bei der UV-A-Bestrahlung



lung ($\lambda = 360$ nm) in überhelicaler PM2-DNA Strangbrüche und Endonuclease-sensitive DNA-Modifikationen verursachen. Diese Schäden sind wahrscheinlich auf die oxidative Wirkung von Hydroxylradikalen zurückzuführen, da die verschiedenen Modifikationen im gleichen Verhältnis gebildet werden wie bei der γ -Bestrahlung verdünnter DNA-Lösungen^[11]. Hier präsentieren wir neue Ergebnisse, die eindeutig belegen, daß diese DNA-intercalierenden Furocumarinhydroperoxide in der Tat photochemische Quellen für Hydroxylradikale sind. Diese neuartigen Furocumarinhydroperoxide sind somit die ersten intercalierenden „Photo-Fenton“-Reagentien^[13] und erzeugen bei der UV-A-Bestrahlung ($\lambda = 350$ nm) in Lachs-Testes-DNA in beachtlichen Mengen 8-OHdG.

Unter den Furocumarinhydroperoxiden **1a**, **a'** und **2a**, **a'** hat sich **2a** als das effektivste DNA-schädigende Agens in Endonuclease-Untersuchungen erwiesen^[11]. Deshalb wurde beispielhaft die Photochemie von **2a** ausführlich untersucht, um die Erzeugung von Hydroxylradikalen bei der Photolyse des Hydroperoxids zu bestätigen und einen Einblick in den Bildungs-