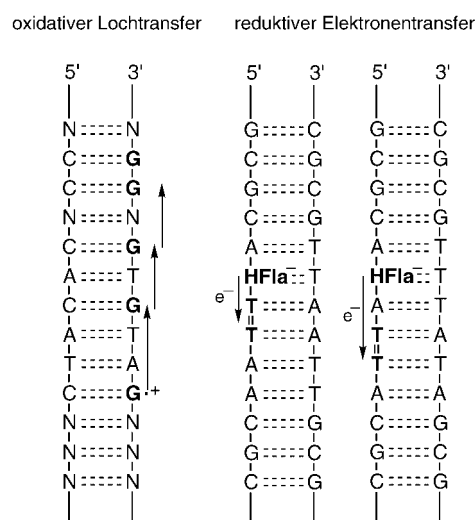


Selbstreparierende DNA basierend auf einem reduktiven Elektronentransfer durch den Basenstapel**

Anja Schwögler, Lars T. Burgdorf und Thomas Carell*

DNA-Photolyasen verwenden Lichtenergie zur Durchführung der Reparatur von hochmutagenen, UV-induzierten Cyclobutanpyrimidin-Dimerschäden in der DNA.^[1, 2] Die Grundlage für die Reparaturreaktion, welche viele Insekten, Fische, Amphibien und Pflanzen vor UV-induziertem Zelltod und Mutagenese^[3] bewahrt, ist ein lichtinduzierter Elektronentransfer von einem reduzierten und deprotonierten Flavin-Coenzym auf einen DNA-Dimerschaden.^[4] Der Schaden unterliegt als Radikalanion spontan einer Cycloreversion zu den entsprechenden Monomeren.^[5] Auch wenn der Mechanismus des lichtgetriebenen Reparaturprozesses bekannt ist, so gibt es bisher keine Informationen über den essentiellen Elektronenabgabeprozess vom Flavindonor auf den Dimer-acceptor im DNA-Strang.^[6] Insbesondere die Frage, in welchem Ausmaß ein DNA-Doppelstrang die Weiterleitung eines Elektrons beeinflussen kann, wird heftig diskutiert (Schema 1).^[7] Diese Frage ist direkt verknüpft mit Untersuchungen zu den Lochtransport-Eigenschaften von DNA.^[8] Kürzlich wurde gezeigt, dass ein Lochtransport in einem



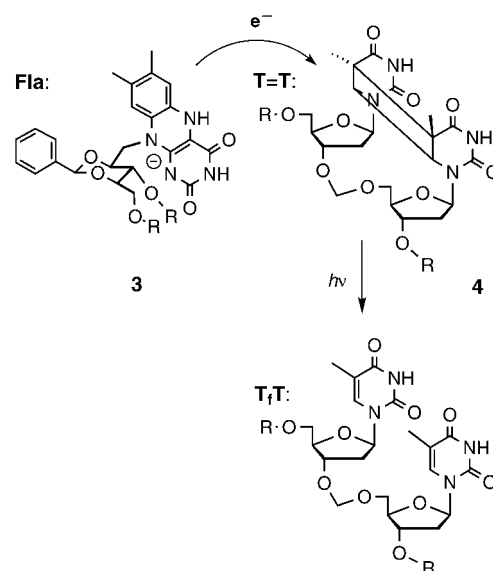
Schema 1. Schematische Darstellung des Lochtransferprozesses über Guanosinbasen (oxidativer Elektronentransfer) und des vorgeschlagenen reduktiven Elektronentransfers, der zur DNA-Selbstreparatur führt.

ungestörten DNA-Doppelstrang über relativ große Distanzen möglich ist.^[9, 10] Jüngste Experimente lieferten überzeugende Hinweise darauf, dass eine mögliche Grundlage für diesen vermutlich „distanzunabhängigen“ Lochtransfer ein Hüpf-

prozess ist, bei dem Guanosinbasen – die zu Guanosin-Radikalkationen reagieren – „Sprungbretter“ innerhalb der DNA-Doppelhelix darstellen (Schema 1).^[11–15]

Ein tieferes Verständnis der oxidativen Schädigung von DNA und die Konstruktion von auf DNA basierenden bioanalytischen Werkzeugen hängt entscheidend von der Aufklärung der Elektronen- und Lochtransport-Eigenschaften doppelsträngiger DNA ab.^[16, 17] Hier beschreiben wir die Herstellung von DNA-Strängen, die einen Flavin-Baustein und einen Cyclobutanthymidin-Dimerschaden enthalten.^[18, 19] Bei diesen doppelt modifizierten DNA-Strängen ist lichtinduzierte Selbstreparatur möglich, was es uns erlaubte, einen Einblick zu gewinnen, in welchem Maße die DNA einen reduktiven „Überschuss“-Elektronentransfer beeinflusst.^[20–22]

Zum Studium des reduktiven, zur Selbstreparatur führenden Elektronentransfers wurden die Oligonucleotide **1** und **2** synthetisiert, die in Schema 2 dargestellt sind. Alle DNA-Doppelstränge enthalten als zentrale Einheiten die Riboflavin-Coenzymbase **3** und den Thymidindimer-DNA-Schaden **4**. Die Synthese und die Einbaubedingungen beider Bausteine in DNA wurden kürzlich beschrieben.^[18, 19, 23]



1T	5'-d(GCGCA- Fla - T = TAACGC)-3' 3'-d(CGCGT-T-A-ATTGCG)-5'
1C	5'-d(GCGCA- Fla - T = TAACGC)-3' 3'-d(CGCGT-C-A-ATTGCG)-5'
1G	5'-d(GCGCA- Fla - T = TAACGC)-3' 3'-d(CGCGT-G-A-ATTGCG)-5'
1A	5'-d(GCGCA- Fla - T = TAACGC)-3' 3'-d(CGCGT-A-A-ATTGCG)-5'
2T	5'-d(GCGCA- Fla - AT = TACGC)-3' 3'-d(CGCGT-T-TA-ATGCG)-5'
2C	5'-d(GCGCA- Fla - AT = TACGC)-3' 3'-d(CGCGT-C-TA-ATGCG)-5'

Schema 2. Durch Elektronentransfer induzierte Cycloreversion eines Thymidindimer-DNA-Schaden-Analogons. Alle sechs Flavin- und Dimer-modifizierten DNA-Doppelstränge sind dargestellt. R = Weiterführung der DNA-Stränge.

[*] T. Carell, A. Schwögler, L. T. Burgdorf
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
Fax: (+49) 6421-28-22189
E-mail: carell@mail.uni-marburg.de

[**] Der Universität Marburg und der Volkswagen-Stiftung sei für die finanzielle Unterstützung herzlich gedankt. L.T.B. dankt dem Boehringer-Ingelheim-Fonds für ein Stipendium.

Um zu untersuchen, ob die Flavin und Dimerschaden enthaltenden^[24] Oligonucleotide stabile DNA-Doppelstränge bilden, was sich im Fall des Lochtransfers als essentiell herausstellte, wurden Schmelztemperaturen und Fluoreszenzspektren aller Doppelstränge gemessen. Abbildung 1 A zeigt eine typische Schmelzkurve, die bei 275 nm für den Flavin und Dimer enthaltenden DNA-Doppelstrang **2T** gemessen

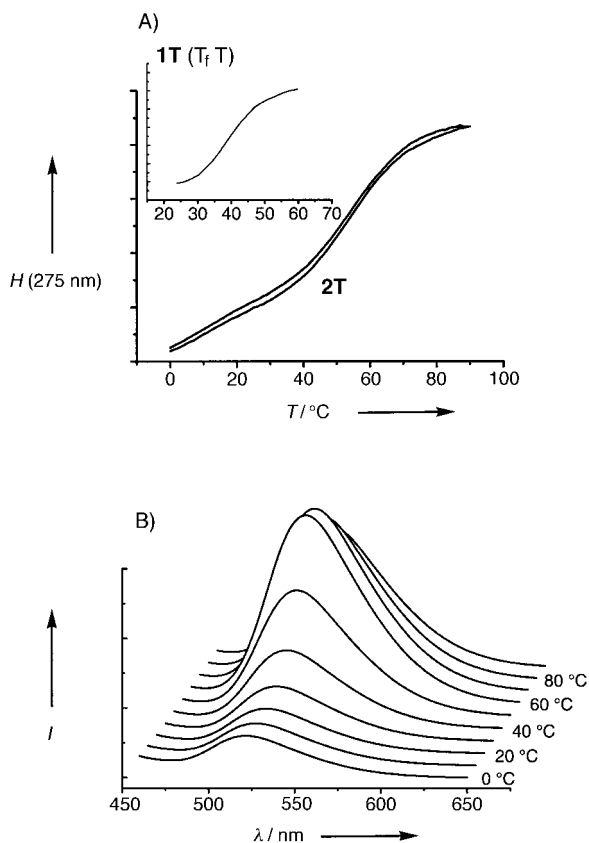


Abbildung 1. A) Schmelzkurve von **2T** als Beispiel. Dargestellt ist die Aufheiz- und die Abkühlkurve, gemessen bei 275 nm ($c_{\text{DNA}} = 3\text{ }\mu\text{M}$, 150 mM NaCl, 0.01M Tris, pH 7.5). Der Einschub zeigt die Schmelzkurve von **1T** mit einem Fla-T-Basenpaar und einem Formacetal-verknüpften Thymidyl-Thymidin (T_fT), gemessen bei 460 nm ($c_{\text{DNA}} = 30\text{ }\mu\text{M}$, 150 mM NaCl, 0.01M Tris, pH 7.5). B) Temperaturabhängige Fluoreszenzspektren des Doppelstrangs **1T**.

wurde. Deutlich wird ein normales Schmelzverhalten des doppelt modifizierten DNA-Doppelstranges; es wird keine Hysterese zwischen der Aufheiz- und der Abkühlkurve beobachtet. Aufschmelzen derartiger Doppelstränge war auch bei 460 nm detektierbar, wo nur das Flavin-Coenzym absorbiert (Abbildung 1, Einschub). Dieser Hypochromieeffekt der Flavinbase stützt unsere Annahme, dass sich das Flavin-Coenzym innerhalb der DNA-Doppelhelix befindet.^[18] Die Schmelzpunkte aller Flavin-Coenzym enthaltenden DNA-Stränge hängen auch von der gewählten Gegenbase ab. Die höchsten Schmelzpunkte wurden für Thymidin und Cytidin gemessen. Wir fanden für den Strang **1** die folgenden Schmelzpunkte für die verschiedenen Gegenbasen: **1T**: 58, **1C**: 56, **1G**: 51, **1A**: 53 °C ($c_{\text{DNA}} = 3\text{ }\mu\text{M}$, 150 mM NaCl, 0.01M Tris, pH 7.5). Thymidin und Cytidin wurden deshalb als Flavin-Gegenbase in unserer Studie verwendet.

Weitere Hinweise auf die Anwesenheit des Flavins im Basenstapel wurden bei Fluoreszenzstudien erhalten. Die Fluoreszenz des Flavins im Doppelstrang ist stark gelöscht, wenn Guanodin als Gegenbase fungiert (**1G**). Der Grund für die herabgesetzte Fluoreszenz ist ein lichtinduzierter Elektronentransfer vom Guanodin zum Flavin unter Bildung eines transienten $[G^+ \cdots Fla^{\bullet-}]$ -Zwitterions. Die reduzierte Fluoreszenz ist in Übereinstimmung mit der Hypothese, dass beide Heterocyklen in Kontakt sind, was nur möglich ist, wenn das Flavin im Basenstapel positioniert ist. Darüber hinaus ergaben temperaturabhängige Fluoreszenzstudien mit dem DNA-Doppelstrang **1G** eine starke Zunahme der Flavinfluoreszenz während des Aufschmelzens des Doppelstranges, wie in Abbildung 1B gezeigt ist. Wir nehmen an, dass die beobachtete Hypochromie in den UV-Schmelzpunktstudien und die temperaturabhängigen Fluoreszenzdaten gute Hinweise darauf liefern, dass sich Flavin-Coenzym innerhalb der DNA Doppelhelix befindet.

Um den reduktiven Elektronentransfer vom Flavin zum Dimer im DNA-Basenstapel zu studieren, wurden die DNA-Stränge **1T**, **1C**, **2T** sowie **2C** jeweils in Tris-Puffer (pH 7.5, 150 mM NaCl) gelöst und die Lösung in eine Fluoreszenzküvette übertragen, die mit einem Septum verschlossen wurde. Nach dem Spülen der Lösung mit Stickstoff für 10 Minuten wurde Natriumdithionit-Lösung zugegeben, um das Flavin-Coenzym zu reduzieren und zu deprotonieren ($pK_a = 6.8$). Nach der Reduktion verschwindet die Fluoreszenz des Flavins. Die Fluoreszenz wurde während der Messung beobachtet, um zu gewährleisten, dass sich das Flavin während der gesamten Messung im reduzierten Zustand befand.^[25] Die Fluoreszenzküvetten wurden dann monochromatischem Licht (360 nm) in einem Fluorimeter oder dem Tageslicht ausgesetzt. Während der Belichtung wurde langsam Stickstoff durch die DNA-Lösung geleitet, um homogene Belichtung zu gewährleisten. Von dieser Assaylösung wurden kleine Proben mit einer Mikrospritze entnommen und sofort durch Schütteln an der Luft aufoxidiert. Die Analyse der Proben mittels Umkehrphasen-HPLC (Abbildung 2) ergab, dass die Dimerschaden im DNA-Doppelstrang sauber repariert werden. Die HPL-Chromatogramme zeigen die Bildung nur eines neuen Oligonucleotids, von dem wir durch Coinjektion wissen, dass es sich um das reparierte handelt. Abbildung 2 lässt deutlich erkennen, dass die Photoreaktion einen Selbstreparaturprozess des geschädigten DNA-Stranges antreibt. Da kein anderes Oligonucleotid gebildet wird, schließen wir Neben-

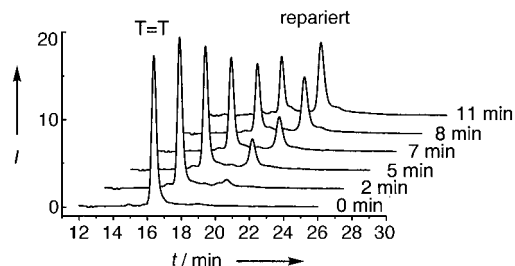


Abbildung 2. HPLC-Spuren der Proben, die während eines Belichtungs-experimentes mit dem Strang **2C** erhalten wurden. Ersichtlich ist die saubere Umwandlung der den Schaden enthaltenden DNA in den reparierten Strang.

reaktionen, die zu DNA-Zersetzung führen würden, aus. Tatsächlich wird komplette Selbstreparatur des Schaden enthaltenden Oligonucleotids unter unseren Bedingungen bereits nach 30 Minuten Bestrahlungszeit erreicht. In Abwesenheit von Licht wird keine Reparatur beobachtet.^[26–28]

Weitere Experimente, bei denen ein Flavin enthaltender DNA-Strang reduziert und in Gegenwart eines Schaden enthaltenden, aber nicht komplementären Stranges belichtet wurde, ergaben ebenfalls keine Reparatur. Beide Kontroll-experimente beweisen, dass es sich bei der Selbstreparatur um einen lichtinduzierten Prozess handelt, der intramolekular innerhalb des DNA-Doppelstranges abläuft.

Um zu verstehen, wie die DNA reduktive Elektronen-transferprozesse beeinflusst, wurden alle vier DNA-Doppelstränge – **1T**, **1C**, **2T** und **2C** –, die entweder ein Fla-T- oder ein Fla-C-Basenpaar enthalten und in denen ein unterschiedlicher Flavin-Dimer-Abstand realisiert ist, bezüglich ihrer Selbstreparatureigenschaften untersucht. Die Reparaturdaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Den Daten nach erfolgt die Selbstreparatur der Doppelstränge **1T** und **2T** mit dem Fla-T-Basenpaar (höchste Schmelzpunkte) schneller als bei **1C** und **2C**, vermutlich, weil sie die am wenigsten gestörten Doppelstränge bilden.

Tabelle 1. Reparaturausbeuten ($\pm 10\%$) und Quantenausbeuten ($\pm 50\%$) des Photoprozesses in den DNA-Strängen **1T**, **1C**, **2T** und **2C**.^[a]

DNA-Doppelstrang	Reparatur-ausb. (5 min)	Quanten-ausb. Φ
1T 5'-d(GCGCA-Fla-T=TAACGCG)-3' 3'-d(CGCGT- T-A ATTGCGC)-5'	35 %	0.004
1C 5'-d(GCGCA-Fla-T=TAACGCG)-3' 3'-d(CGCGT- C -A ATTGCGC)-5'	35 %	0.004
2T 5'-d(GCGCA-Fla-AT=TACGCG)-3' 3'-d(CGCGT- T-TA ATGCGC)-5'	20 %	0.003
2C 5'-d(GCGCA-Fla-AT=TACGCG)-3' 3'-d(CGCGT- C -TA ATGCGC)-5'	15 %	0.002

[a] $c_{\text{DNA}} = 40 \mu\text{M}$, 360 nm, 150 mM NaCl, 0.01M Tris, pH 7.5. Der Photonenfluss wurde mit einem Zweikanal-Optometer von United Technology gemessen; $\epsilon_{\text{flavinH}} = 4900 \text{ L M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Wir stellten ferner fest, dass die Doppelstränge **1T** und **1C** nach 5 Minuten zu 35% repariert sind. Das ist nur um ungefähr den Faktor 2 schneller als bei **2T** und **2C** (20% und 15%), in denen ein zusätzliches A-T-Basenpaar die Elektronentransfer-Partner separiert. Für uns ist dieser kleine Unterschied überraschend, weil die Distanz zwischen dem Flavin und dem Dimer von 11 (in **1T** und **1C**) auf 17 (in **2T** und **2C**) Einfachbindungen zunimmt. Im Fall des oxidativen Lochtransfers in DNA führt ein zusätzliches A-T-Basenpaar zwischen dem Elektronenloch und der nächsten Elektronendonierenden Guanosinbase zu einer Reduktion des Elektronentransfergeschehens um ca. eine Zehnerpotenz.^[11]

Den Daten zufolge ist ein reduktiver Elektronentransfer durch den Basenstapel von einem Flavin-Elektronendonator zu einem UV-Dimerschaden möglich, wie er von der DNA-Photolyase angewendet wird.^[22, 29] Der lichtinduzierte Elektronentransfer leitet ausschließlich eine Cycloreversion des Dimers ein. Dieser Prozess findet auch dann statt, wenn der DNA-Schaden und der Flavindonor durch ein dazwischen

liegendes Basenpaar getrennt sind. Die hier beschriebenen Ergebnisse eröffnen neue Wege zur Konstruktion von Therapeutika für die Dimerschaden-Reparatur und zeigen, dass es die „Bestückung“ von DNA mit Flavin-Coenzymen erlaubt, funktionale Oligonucleotide herzustellen, die, wie in unserem Fall, selbstreparierende Eigenschaften haben.

Eingegangen am 31. Juli 2000 [Z15558]

- [1] A. Sancar, *Biochemistry* **1994**, 33, 2–9.
- [2] T. Carell, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2697–2700; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2491–2494.
- [3] J.-S. Taylor, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 76–82.
- [4] P. F. Heelis, R. F. Hartman, S. D. Rose, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 289–297.
- [5] T. Carell, R. Epple, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1245–1258.
- [6] F. D. Lewis, X. Liu, Y. Wu, S. E. Miller, M. R. Wasielewski, R. L. Letsinger, R. Sanishvili, A. Joachimiak, V. Tereshko, M. Egli, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9905–9906.
- [7] J. Jortner, M. Bixon, T. Langenbacher, M. E. Michel-Beyerle, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, 95, 12759–12765.
- [8] F. D. Lewis, T. Wu, Y. Zhang, R. L. Letsinger, S. R. Greenfield, M. R. Wasielewski, *Science* **1997**, 277, 673–676.
- [9] D. B. Hall, R. E. Holmlin, J. K. Barton, *Nature* **1996**, 382, 731–735.
- [10] R. E. Holmlin, P. J. Dandliker, J. K. Barton, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2830–2848; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2715–2730.
- [11] E. Meggers, M. E. Michel-Beyerle, B. Giese, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12950–12955.
- [12] B. Giese, S. Wessely, M. Sporman, U. Lindemann, E. Meggers, M. E. Michel-Beyerle, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1050–1052; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 996–998. Da die Nucleobasen T und C ähnliche Reduktionspotentiale haben, die jeweils positiver sind als die von A und G, postulieren die Autoren einen sequenzunabhängigen Elektronenhüpfprozess von einem Donor zu einem Acceptor im DNA-Doppelstrang. Für ein Beispiel eines solchen Systems siehe Lit. [20].
- [13] Ein Modell zum Phonon-unterstützten Polaron-Hüpfen zur Erklärung des Ladungstransports durch einen DNA-Doppelstrang wurde formuliert von: D. Ly, L. Sanii, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9400–9410; P. T. Henderson, D. Jones, G. Hampikian, Y. Kan, G. B. Schuster, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, 96, 8353–8358; siehe auch: G. B. Schuster, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 253–260.
- [14] F. D. Lewis, X. Liu, J. Liu, S. E. Miller, R. T. Hayes, M. R. Wasielewski, *Nature* **2000**, 406, 51–53.
- [15] S. O. Kelley, J. K. Barton, *Science* **1999**, 283, 375–381.
- [16] W. K. Pogozelski, T. D. Tullius, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1089–1107.
- [17] D. J. Caruana, A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 769–774.
- [18] A. Schwögler, T. Carell, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1415–1418.
- [19] J. Butenandt, A. P. M. Eker, T. Carell, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 642–653.
- [20] T. J. Meade, J. F. Kayyem, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 358–360; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 34, 352–354.
- [21] M. G. Debijs, M. T. Milano, W. A. Bernhard, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2926–1231; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2752–2755.
- [22] S. Steenken, *Biol. Chem.* **1997**, 378, 1293–1297.
- [23] J. Butenandt, L. T. Burgdorf, T. Carell, *Synthesis* **1999**, 1085–1105.
- [24] Verschiedene detaillierte NMR-Studien zeigen, dass der Dimerschaden innerhalb der DNA-Doppelhelix positioniert ist. Für Beispiele siehe: J. Kemmick, R. Boelens, T. Koning, G. A. van der Marel, G. A. van Boom, R. Kaptein, *Nucleic Acids Res.* **1987**, 15, 4645–4653; K. McAteer, Y. Jing, J. Koa, J.-S. Taylor, M. A. Kennedy, *J. Mol. Biol.* **1998**, 282, 1013–1032; J.-K. Kim, D. Patel, B.-S. Choi, *Photochem. Photobiol.* **1995**, 62, 44–50.
- [25] Die Reduktion des Flavins in der DNA ist vollständig reversibel. Schütteln der Assaylösung in Anwesenheit von Luft führt zur kompletten Reoxidation, die mit dem Wiedererscheinen der Flavinfluoreszenz einhergeht.
- [26] Die Reparatur vom Thymidindimer als Radikalkation wurde mit Rhodiumintercalatoren und Naphthylidimiden durchgeführt, welche beide lichtinduziert ein Elektron aus dem DNA-Strang entfernen: P. J. Dandliker, R. E. Holmlin, J. K. Barton, *Science* **1997**, 275, 1465–1468; D. A. Vicić, D. T. Odom, M. E. Núñez, D. A. Gianolio, L. W. McMaughlin, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8603–8611.

und Lit. [27]. Jüngste Studien stellen die Ergebnisse in Frage.^[28] Unsere eigenen Ergebnisse zeigen, dass bei Bestrahlungen von DNA-Strängen, die das nicht reduzierte Flavin enthalten, welches auch ein Elektron vom DNA-Strang abstrahiert, keine detektierbare Reparatur ergibt.

- [27] P. J. Dandliker, M. E. Núñez, J. K. Barton, *Biochemistry* **1998**, *37*, 6491–6502.
- [28] A. K. Dotse, E. K. Boone, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6825–6833.
- [29] Radiolysestudien ergaben, dass nach Elektroneninjektion T- und C-Radikalanionen gebildet werden, da diese Nucleobasen das positivste Reduktionspotential haben. Die Protonierung des C-Radikalanions ($pK_a > 13$) ist sehr schnell und sollte effizient mit einem möglichen Elektronenhipprozess konkurrieren. Siehe zum Beispiel Lit. [22] und S. Steenken, J. P. Telo, H. M. Novais, L. P. Candeias, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4701–4709. Elektronentransfer vom T- oder C-Radikalanion zum Dimer sollte darüber hinaus ein endergonischer Prozess sein, da das Dimer das negativere Reduktionspotential aufweist: S.-R. Yeh, D. E. Falvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7313–7314. Weitere Studien sind nun nötig, um die Grundlage der Selbstreparatur zu erforschen.

**$[\{Ag(tBuNH_2)_2\}_4][\{Ag(tBuNH_2)(tBuN=CHCH_3)\}_2][Ag_{12}(CF_3CO_2)_{14}]$
– eine Verbindung mit einem Ag_{12}^{8+} -Clusterkern****

Peter Reiß, Florian Weigend,
Reinhart Ahlrichs und
Dieter Fenske*

Professor Herbert W. Roesky
zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Tendenz des Metalls Silber zur Bildung subvalenter Verbindungen wurde z. B. in den Strukturen von Ag_3O ,^[1] Ag_5GeO_4 ,^[2] Ag_5SiO_4 ,^[3] und $Ag_6Ge_{10}P_{12}$,^[4] beobachtet. In diesen Verbindungen liegen oktaedrische Ag_6^{4+} -Clustereinheiten vor, in denen zwei Elektronen unter Bildung von 6c2e-Bindungen das niedrigste bindende Molekülorbital (a_{1g}) besetzen. Auch der Einfluss von d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen wird für das Zustandekommen dieser Silbercluster diskutiert.^[2, 3, 5]

Zwei ähnliche Einheiten – verknüpft zu einem Ag_{12}^{8+} -Cluster – enthält die molekulare Verbindung **1**, welche durch Reaktion von Silbertrifluoracetat mit $LiNHtBu$ zugänglich ist. Neben dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse^[6] stellen wir in diesem Artikel quantenchemische Rechnungen vor,

die Aufschluss über die elektronische Situation im Metallcluster geben.



1 besteht aus einem zwölfkernigen Silbercluster mit μ_2 -verbrückenden Trifluoracetatliganden, der von sechs Silberdiamineinheiten umgeben ist (Abbildung 1). Bei letzteren handelt es sich einerseits um vier Kationen, in denen die Silberatome $Ag(13)$ bis $Ag(16)$ jeweils etwa linear von zwei $tBuNH_2$ -Liganden koordiniert werden, die durch Protonierung der Amidoliganden entstanden sind. Andererseits liegen zwei $[Ag(tBuNH_2)(tBuN=CHCH_3)]^+$ -Ionen vor ($Ag(17)$ bzw. $Ag(18)$), deren Aufbau in Abbildung 2 für $Ag(17)$ wiedergegeben ist. An das Silberatom koordiniert hier neben einem *tert*-Butylaminliganden etwa linear ein *tert*-Butylacetatiminli-

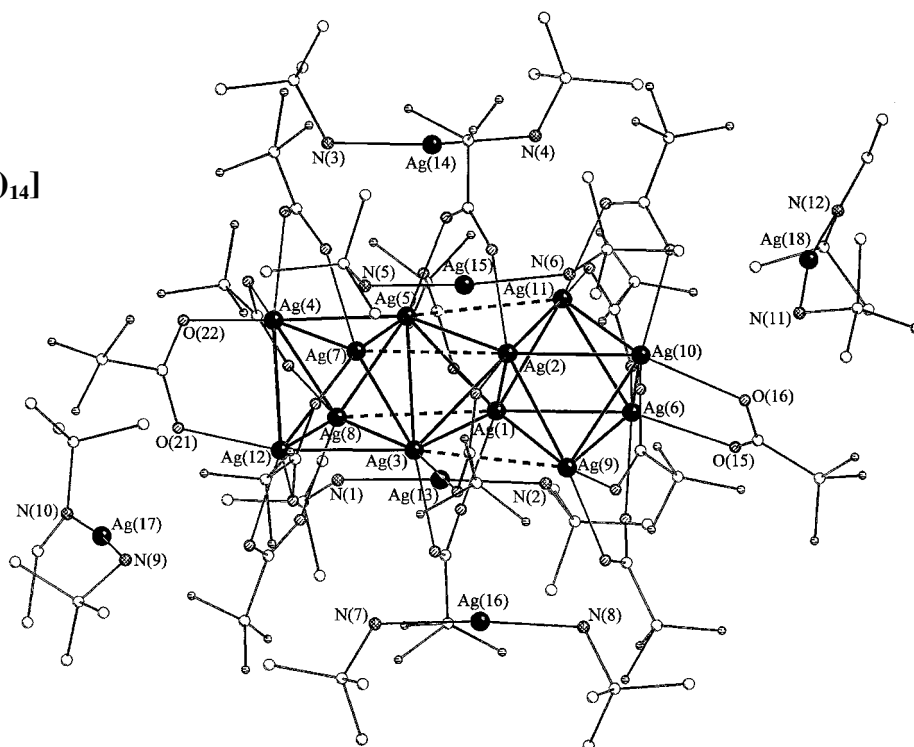


Abbildung 1. Struktur von **1** im Kristall (ohne Wasserstoffatome).

gand. In diesem ist $N(10)$ trigonal-planar umgeben, wobei ein N-C-Abstand mit 128(3) pm gegenüber dem einer N-C-Einfachbindung deutlich verkürzt ist.

Die Existenz der $[Ag(tBuNH_2)(tBuN=CHCH_3)]^+$ -Ionen konnte zweifelsfrei anhand eines Elektrospray-Ionisations-Massenspektrums nachgewiesen werden. Dagegen ließ sich der Reaktionsverlauf, welcher zu der unerwarteten Bildung dieser Gruppierung führt, bisher nicht aufklären. Der C_2H_4 -Rest an $N(10)$ ist wahrscheinlich das Folgeprodukt einer Etherspaltung. In diesem Fall hätte das entstehende Ethanal mit den in Lösung befindlichen Amido- oder Aminliganden in einer Kondensationsreaktion zum Imin reagiert, welches sich anschließend an ein Ag^+ -Ion oder eine $[Ag(tBuNH_2)]^+$ -Einheit anlagerte.

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dr. P. Reiß, Dr. F. Weigend, Prof. Dr. R. Ahlrichs
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-661-921
E-mail: dieter.fenske@chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Herrn Dr. Oliver Hampe für die Aufnahme eines Elektrospray-Ionisations-Massenspektrums.