

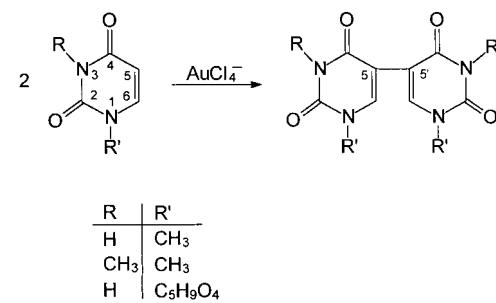
- Chem. Soc.* **1997**, *119*, 828–829; h) H. F. Fyfe, M. Mlekuz, D. Zargarian, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 188–190; i) K. Sonogashira, T. Yatake, Y. Toda, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 291–292; j) K. Sonogashira, Y. Fujikura, T. Yatake, N. Toyoshima, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 101–108; k) K. Sonogashira, S. Kataoka, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 319–327.
- [7] a) M. Brady, W. Weng, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2655–2656; b) T. Bartik, B. Bartik, M. Brady, R. Dembinsky, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 467–469; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 414–416; c) S. J. Davies, B. F. G. Johnson, M. S. Khan, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 187–188; d) M. S. Khan, D. J. Schwartz, N. A. Pasha, A. K. Kakkar, B. Lin, P. R. Raithby, J. Lewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *616*, 121–124; e) S. L. Ingham, M. S. Khan, J. Lewis, N. L. Long, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, 153–159; f) N. Chawdhury, A. Kohler, R. H. Friend, M. Younus, N. J. Long, P. R. Raithby, J. Lewis, *Macromolecules* **1998**, *31*, 722–727; g) M. C. B. Colbert, J. Lewis, N. J. Long, P. R. Raithby, M. Younus, A. J. P. White, D. J. Williams, N. N. Payne, L. Yellowlees, D. Beljonne, N. Chawdhury, R. H. Friend, *Organometallics* **1998**, *17*, 3034–3043.
- [8] W. Weng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 937–939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 891–893.
- [9] W. Weng, T. Bartik, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2269–2272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2199–2202.
- [10] Die verbrückende Kohlenstoffkette wird als dianionischer Ligand  $[C_x]^{2-}$  angesehen.
- [11] a) V. V. Krivykh, I. E. Eremenko, D. Vaghini, I. A. Petruneko, D. L. Pountney, D. Unseld, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *511*, 111–114; b) G. S. Girolami, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1339–1348.
- [12] P. Belanzoni, N. Re, A. Sgambellotti, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1825–1835.
- [13] Da in allen Proben von **1** variable geringe Mengen von  $[\text{MnI}_2(\text{dmpe})_2]$  vorlagen, wurden magnetische Momente von  $3.7–4.6 \mu_B$  (295 K) gefunden. Dies ist größer, als für zwei nicht miteinander wechselwirkende Low-spin-Mn<sup>II</sup>-Zentren ( $\mu_{\text{spin-only}} = 2.45 \mu_B$ ) zu erwarten wäre. Eine Anpassung an ein Heisenberg-Modell mit  $S_A = S_B = \frac{1}{2}$  war aufgrund der Verunreinigungen nicht möglich.
- [14] Kristallstrukturdaten: **1**: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ;  $a = 9.101(1)$ ,  $b = 17.387(2)$ ,  $c = 14.025(2)$  Å,  $\beta = 102.69(2)$ ,  $Z = 4$ , 3945 unabhängige Reflexe ( $\text{Mo}_{\text{Ka}}$ ;  $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$ );  $R = 0.0662$ ,  $R_w = 0.1520$  ( $I = 2\sigma(I)$ ). **1[BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>**: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ;  $a = 25.418(1)$ ,  $b = 12.5041(8)$ ,  $c = 29.465(1)$  Å,  $\beta = 113.931(5)$ ,  $Z = 4$ , 19875 unabhängige Reflexe ( $\text{Mo}_{\text{Ka}}$ ;  $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$ );  $R = 0.0438$ ,  $R_w = 0.0730$  ( $I = 2\sigma(I)$ ). **1[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>**: tetragonal, Raumgruppe  $I4cm$ ;  $a = 16.336(1)$ ,  $c = 17.738(2)$  Å,  $Z = 4$ , 2959 unabhängige Reflexe ( $\text{Mo}_{\text{Ka}}$ ;  $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$ );  $R = 0.0275$ ,  $R_w = 0.0546$  ( $I = 2\sigma(I)$ ). STOE-IPDS-Diffraktometer,  $T = 193$  K, Lösung und Verfeinerung mit den Programmen SHELXS-97 und SHELXL-97.<sup>[20]</sup> Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-118429 (**1**), -118430 (**1[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>**) und -118431 (**1[BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [15] Aufgrund der höheren Löslichkeit wurde das Cyclovoltammogramm von **1[BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>** aufgenommen.
- [16] a) C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1–71; b) D. Unseld, V. V. Krivykh, K. Heinze, F. Wild, G. Artus, H. Schmalle, H. Berke, *Organometallics* **1999**, *18*, 1525–1541.
- [17] N. Re, A. Sgambellotti, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2521–2529.
- [18] a) F. H. Köhler, N. Hebedanz, G. Müller, U. Thewald, *Organometallics* **1987**, *6*, 115–125; b) L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1998**; c) R. J. Burt, J. Chatt, W. Hussain, G. J. Leigh, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 203–206.
- [19] Das ESR-Spektrum zeigt ein zusätzliches Signal für die High-spin- $[\text{MnI}_2(\text{dmpe})_2]$ -Verbindung bei  $g \approx 7.2$ .<sup>[11b]</sup>
- [20] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.

## 5,5'-Diuracilspezies aus Uracil und $[\text{AuCl}_4]^-$ : Nucleobasen-Dimerisierung durch ein Metall<sup>\*\*</sup>

Félix Zamora, Pilar Amo-Ochoa, Birgit Fischer, Arnd Schimanski und Bernhard Lippert\*

Professor Dr. Friedo Huber zum 70. Geburtstag gewidmet

Photochemische Dimerisierungen von Pyrimidin-Nucleobasen werden im Hinblick auf deren mutagene und cancerogene Potential intensiv untersucht.<sup>[1–3]</sup> So bildet Thymin je nach Bedingungen entweder Dimere vom Cyclobutan-Typ mit zweifacher C5,C5'- und C6,C6'-Verknüpfung oder solche des 6,4'-(Pyrimidin-2'-on)thymin-Typs mit C6,C4'-Bindungsbildung.<sup>[1–3]</sup> Gemischte Thymin/Cytosin-Photoprodukte sind gleichfalls bekannt. Die Photolyse von 5-Bromuracil führt demgegenüber zu C5,C5'-Diuracil.<sup>[4]</sup> Wir haben nun gefunden, daß sich C5,C5'-Diuracilprodukte in Gegenwart von  $[\text{AuCl}_4]^-$  unter schonenden Bedingungen ( $\text{H}_2\text{O}$ , Raumtemperatur) und unter Ausschluß von Licht direkt aus Uracilbasen erhalten lassen (Schema 1). Unseres Wissens ist dies die erste



Schema 1.

Nucleobasendimerisierung, die durch eine Metallspezies bewerkstelligt wird. Sie erscheint uns im Hinblick auf die photosensibilisierende Wirkung von  $[\text{AuCl}_4]^-$  auf DNA<sup>[5]</sup> sowie die Möglichkeit der In-vivo-Oxidation antirheumatischer Au<sup>I</sup>-Verbindungen zu Au<sup>III</sup><sup>[6]</sup> von Interesse.

Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie reagiert Na[AuCl<sub>4</sub>] mit 1-Methyluracil (1-MeUH; R = H, R' = CH<sub>3</sub>) in D<sub>2</sub>O (22 °C) im Verlauf von Stunden bis Tagen (pD-Wert sinkt) zu einer

[\*] Prof. Dr. B. Lippert, Dr. B. Fischer, Dr. A. Schimanski

Fachbereich Chemie der Universität

Otto-Hahn-Straße 6, D-44227 Dortmund

Fax: (+49) 231-755-3797

E-mail: lippert@pop.uni-dortmund.de

Dr. F. Zamora

Departamento de Química Inorgánica

Universidad Autónoma de Madrid

E-20049 Madrid (Spanien)

Dr. P. Amo-Ochoa

Departamento de Tecnología Industrial

Universidad Alfonso X El Sabio

Villanueva de la Cañada

E-28691 Madrid (Spanien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von der EU (HCM-Programm) gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. W. S. Sheldrick sowie Frau Heike Mayer-Figge, Bochum, für die Hilfestellung bei der Aufnahme des Datensatzes für die Kristallstrukturanalyse sowie Frau Dipl.-Chem. Eva Freisinger, Dortmund, für die Erstellung der Tabellen.

Vielzahl löslicher Produkte, die teilweise durch semipräparative HPLC aufgetrennt und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch (pH-Abhängigkeit der Uracil-Signale; Vergleich mit Originalsubstanzen) identifiziert wurden. Demnach entstehen (mindestens)  $[\text{Au}(1\text{-MeU-}N3)\text{Cl}_3]^-$ ,  $[\text{Au}(1\text{-MeU-}C5)\text{Cl}_3]^-$ ,  $[(\text{AuCl}_3)_2(1\text{-MeU-}C5, N3)]^{2-}$ , 5-Cl-1-MeUH neben dem Hauptprodukt Di(1-Methyluracilyl-C5,C5') **1a**, das sich allerdings aufgrund seiner Schwerlöslichkeit einem direkten  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Nachweis entzieht. **1a** kann aber in guter Ausbeute präparativ isoliert und mit diversen Methoden charakterisiert werden (siehe *Experimentelles*). Das von uns bereits beschriebene Produkt  $[\text{Na}(1\text{-MeUH-}O4)]\text{[AuCl}_4]$ , das in Form eines Uracil-tetramers kristallisiert,<sup>[7]</sup> wird unter den gegebenen pH-Bedingungen nicht erhalten. Mit 5-Cl-1-MeUH entsteht **1a** nicht.

Mit Uridin ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4$ ) anstelle von 1-MeUH ergibt sich eine ähnliche Vielzahl von Produkten. Allerdings lässt sich das H6-Singulett von Di(uridinyl-C5,C5') **1b** bei  $\delta = 8.24$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{pD} \sim 1$ ) über mindestens zwei Tage  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch verfolgen, ehe die Intensität infolge Niederschlagsbildung von **1b** drastisch abnimmt.

Mit 1,3-Dimethyluracil (1,3-DimeU;  $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ ) lassen sich in Lösung erwartungsgemäß deutlich weniger Produkte nachweisen. Di(1,3-dimethyluracilyl-C5,C5') **1c** kann in Form eines  $[\text{NaAuCl}_4]$ -Adduks, **1c** · 0.5NaAuCl<sub>4</sub> (**1d**), in einkristalliner Form isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> charakterisiert werden.

Abbildung 1 zeigt das chirale Dimerisierungsprodukt **1c** von 1,3-Dimethyluracil. Zwei 1,3-Dimethyluracilyreste sind über eine C5-C5'-Bindung (1.478(5) Å) verknüpft und gegenüber deutlich verdrillt (56.9(1) $^\circ$ ), wobei die O(4)-Atome

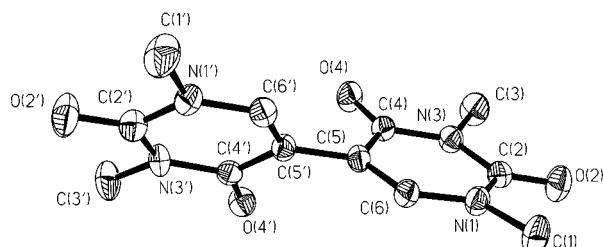


Abbildung 1. Ansicht des C5,C5'-Dimerisierungsprodukts von 1,3-DimeU, **1c**.

in erster Näherung eine Kopf-Kopf-Anordnung einnehmen. Die beiden Molekülhälften sind innerhalb der Standardabweichungen identisch und unterscheiden sich nicht signifikant von 1,3-Dimethyluracil.<sup>[11]</sup> Sieht man von einer geringfügigen Verkleinerung des Ringinnenswinkels an C5 im Dimerisierungsprodukt ab (118.8(3), 118.6(3) $^\circ$  vs. 120.4(2) $^\circ$ ; 4.4 – 5  $\sigma$ ).

In Abbildung 2 ist ein Ausschnitt aus der Zickzackkette gezeigt, die durch die Verknüpfung der Diuracileinheiten **1c** über  $\text{Na}^+$ -Ionen in **1d** entsteht. Dabei wird jedes  $\text{Na}^+$ -Ion sechsfach oktaedrisch koordiniert, und zwar paarweise von den beiden O4-Atomen einer Diuracileinheit (in Ebene) sowie den O2-Atomen in den axialen Positionen. Die Abweichungen einiger Winkel an den Na-Atomen von 90 $^\circ$  sind nicht ungewöhnlich, und die Na-O-Abstände liegen mit 2.344(3) – 2.508(3) Å im Erwartungsbereich. Die Anordnung wird weiterhin durch eine intermolekulare Basenstapelung (ca. 3.4 Å) stabilisiert.

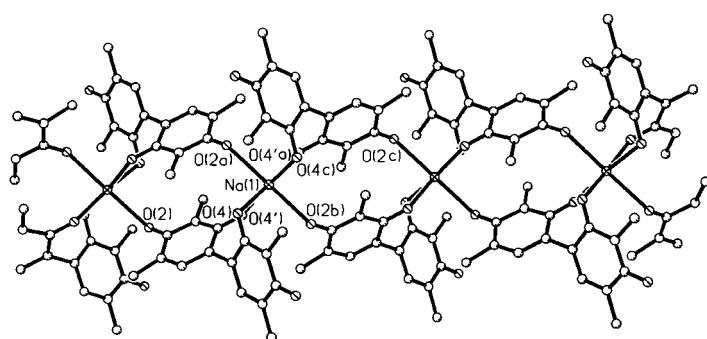


Abbildung 2. Ausschnitt aus dem Assoziat von **1c** mit  $\text{Na}^+$ , wie es in **1c** · 0.5NaAuCl<sub>4</sub> (**1d**) vorliegt. Blick entlang der y-Achse. Die Ringe der beiden Enantiomere mit O(2a) und O(2) bzw. O(2b) und O(2c) bilden Stapel.

Wir gehen davon aus, daß die Bildung der Diuracilylprodukte die Folge einer reduktiven Eliminierung zweier *cis*-ständiger, jeweils über C5 an  $\text{Au}^{\text{III}}$  gebundener Uracilreste ist, wie sie in ähnlicher Weise für  $\text{Au}^{\text{III}}$ -Alkylverbindungen<sup>[12]</sup> sowie für 2-(2'-Thienyl)pyridin<sup>[13]</sup> beschrieben ist. Die 5-Cl-Uracilspezies könnte analog aus dem entsprechenden 1:1-Komplex entstehen. Produkte mit zweifach koordiniertem  $\text{Au}^{\text{l}}$  werden nicht detektiert, was auf eine rasche Disproportionierung zu  $\text{Au}^0$  und  $\text{Au}^{\text{III}}$  zurückzuführen sein dürfte. Weiterhin haben wir keine Hinweise (EPR) auf eine Radikalmechanismus und sehen unseren Vorschlag auch durch die kürzlich von uns beschriebene Verbindung *trans*-K[Au(CN)<sub>2</sub>Cl(1,3-DimeU-C5)]<sup>[14]</sup> gestützt, die eine  $\text{Au}^{\text{III}}$ -C-Bindung zur Nucleobase aufweist. Ob auch andere Pyrimidinbasen in ähnlicher Weise reagieren, wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

### Experimentelles

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$  (**1a**): Es werden 397.8 mg (1 mmol)  $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 252 mg (2 mmol) 1-MeUH in 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und die Probe im geschlossenen Kolben unter Lichtausschluß gehalten. Der sich bildende Niederschlag aus **1a** und  $\text{Au}^0$  wird nach 40 d abfiltriert und 10 min in 50 mL NaOH (pH 12) gerührt. Nach Abfiltrieren von  $\text{Au}^0$  wird neutralisiert, worauf **1a** als farbloser Niederschlag ausfällt. Ausbeute 140 mg (0.56 mmol, 56%). Eine höhere Ausbeute (64%) wurde bei Variationen der Bedingungen (je 2 mmol, 20 mL, 11 d, 40 °C) erzielt. Korrekte Elementaranalyse für C, H und N;  $^1\text{H}$ -NMR (Na-Salz,  $\text{D}_2\text{O}$ , pD 11, Natrium-3-(trimethylsilyl)propansulfonat (TSP)):  $\delta = 7.46$  (s, 1H, H6), 3.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (Na-Salz,  $\text{D}_2\text{O}$ , pD 11):  $\delta = 39.6$  ( $\text{CH}_3$ ), 163.1 (C2), 178.0 (C4), 111.3 (C5), 148.4 (C6); DEPT: C5 quartär; MS: *m/z*: 250; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1668\text{vs}$ , 1607s, 1470s, 1442s, 1416s, 1333s, 1317s, 1181s, 1069s, 941s, 875s,b, 755s, 640s, 573s, 483s, 421s; Raman (fest):  $\tilde{\nu} = 1626\text{vs}$ , 794vs, 79vs.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_{12} \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$  (**1b**): Die Verbindung wurde analog zu **1a** in 3 d bei 40 °C (1 mmol jeweils, 15 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) zusammen mit  $\text{Au}^0$  erhalten. Aufarbeitung entsprechend der Vorgehensweise bei **1a** oder durch Behandeln des Niederschlags mit  $\text{H}_2\text{O}$  in der Hitze und Abfiltrieren von  $\text{Au}^0$ . Ausbeute an isoliertem Produkt: 250 mg (0.51 mmol, 51%). Korrekte Elementaranalyse für C, H und N; Gewichtsabnahme 4.4% bei 91 °C;  $^1\text{H}$ -NMR (Na-Salz,  $\text{D}_2\text{O}$ , pD 12.9, TSP):  $\delta = 7.71$  (s, 1H, H6), 5.87 (d, 1H, H1'), 4.3 – 3.7 (m, 5H, andere Zuckerprotonen);  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 11.56$  (s, 1H, N(3)H), 8.21 (s, 1H, H6), 5.84 (d, 5.3 Hz, 1H, H1'), 5.41, 5.15, 4.95, 4.06, 3.96, 3.85, 3.56 (OH und H2' – H5'); ESI-MS: *m/z*: 509 [**1b** +  $\text{Na}^+$ ]; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1717\text{vs}$ , 1654vs, 1476s, 1431s, 1272s, 1133m, 1089s, 1059s, 1028m, 589m; Raman (fest):  $\tilde{\nu} = 1653\text{vs}$ , 1332s, 1262s, 1218s.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$  (**1c**): Umsetzung analog wie für **1b** beschrieben, Abfiltrieren von  $\text{Au}^0$  nach 3 d (kein Niederschlag von **1c**), Einengen zur Trockene, Röhren mit 15 mL Aceton, den Niederschlag aus **1c**, etwas  $\text{Au}^0$  und NaCl

abfiltrieren und aus  $\text{H}_2\text{O}$  umkristallisieren. Ausbeute an isoliertem Produkt: 60 mg (0.22 mmol, 22%). Weiterer Niederschlag von **1c** wird aus der Acetonlösung bei langsamer Einengung erhalten. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1693vs, 1647vs, 1448s, 1342s, 766s, 752s, 486s, 425s; Raman (fest):  $\tilde{\nu}$  = 1629vs, 787s;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , pD 8.5, TSP):  $\delta$  = 7.74 (s, 1H, H6), 3.45 (s, 3H), 3.33 (s, 3H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 0.5 \text{NaAuCl}_4$  (**1d**): Es wurde wie bei **1c** verfahren, jedoch der trockene Rückstand mehrfach mit  $\text{CHCl}_3$  anstelle von Aceton extrahiert. Der  $\text{CHCl}_3$ -unlösliche Rückstand wurde dann aus  $\text{H}_2\text{O}$  umkristallisiert. Orangerote Kristalle von **1d** wurden in geringer Ausbeute (6%) erhalten. Korrekte Elementaranalyse für C, H und N.

Eingegangen am 10. März 1999 [Z13138]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2274–2275

**Stichwörter:** Dimerisierungen • Gold • Nucleobasen

- [1] J. S. Taylor, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 183, zit. Lit.
- [2] G. P. Pfeifer, *Photochem. Photobiol.* **1997**, *65*, 270, zit. Lit.
- [3] E. Fahr, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 581; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 571.
- [4] a) H. Ishihara, S. Y. Wang, *Nature* **1966**, *210*, 1222; b) H. Ishihara, S. Y. Wang, *Biochemistry* **1966**, *5*, 2302; H. Ishihara, S. Y. Wang, *Biochemistry* **1966**, *5*, 2307; c) S. Sasson, S. Y. Wang, M. Ehrlich, *Photochem. Photobiol.* **1977**, *25*, 11; d) S. Sasson, S. Y. Wang, *Photochem. Photobiol.* **1977**, *26*, 357.
- [5] R. J. Wilkins, *Nucleic Acids Res.* **1978**, *5*, 3731.
- [6] C. F. Shaw III in *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry, and Technology* (Hrsg.: H. Schmidbaur), Wiley, New York, **1999**, S. 259–308.
- [7] Bei Unterdrückung der  $\text{AuCl}_4^-$ -Solvolysse (HCl-Zugabe) lassen sich Alkali-Addukte isolieren, so etwa mit 1-MeUH ein Uraciltetramer der Zusammensetzung  $[\text{Na}(1\text{-MeUH})_4][\text{AuCl}_4]$ : a) B. Fischer, H. Preut, B. Lippert, H. Schöllhorn, U. Thewalt, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2199; b) H. Witkowski, E. Freisinger, B. Lippert, *Chem. Commun.* **1997**, 1315.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **1d**:  $\text{AuCl}_4\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_8\text{Na}$  ( $M_r = 918.33$ ); monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ;  $a = 27.578(6)$ ,  $b = 7.917(2)$ ,  $c = 14.678(3)$  Å,  $\beta = 90.88(3)$ °,  $V = 3204.3(13)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.912$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1816$ ,  $\mu = 4.998$  mm<sup>-1</sup>, 3802 beobachtete Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_1 = 0.0277$ ,  $\omega R_2 = 0.0627$ , max/min. Restelektronendichte: 0.75/–0.66 e Å<sup>-3</sup>, Siemens-P4-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å), Graphitmonochromator, Absorptionskorrektur  $\psi$ -Scans; Lösung mit SHELXS-86,<sup>[9]</sup> Verfeinerung nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren.<sup>[10]</sup> Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-114368“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] SHELXS-86: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [10] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for crystal structure refinement*, Universität Göttingen, **1993**.
- [11] A. Banerjee, J. K. Datta Gupta, W. Saenger, A. Rabchenko, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 90.
- [12] S. Komiya, T. A. Albright, R. Hoffmann, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7255.
- [13] E. C. Constable, R. P. G. Henney, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2467.
- [14] F. Zamora, E. Zangrando, M. Furlan, L. Randaccio, B. Lippert, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 127.