

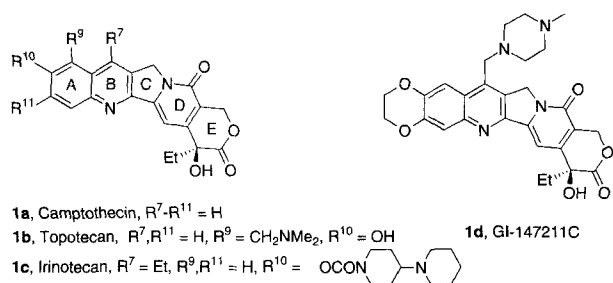
- [4] H. Fukuda, K. Kawata, H. Okuda, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1635; K. Hirano, H. Fukuda, S. L. Regen, *Langmuir* **1991**, *7*, 1045.  
 [5] A. Ochoa-Solano, G. Romero, C. Gitler, *Science* **1967**, *156*, 1243; C. Gitler, A. Ochoa-Solano, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5004.  
 [6] R. G. Shorestein, C. S. Pratt, C. J. Hsu, T. E. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6199.  
 [7] F. M. Menger, M. Ladika, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3145.  
 [8] Die Werte von  $\lambda_{\max} = 381 \text{ nm}$  und  $\epsilon_{\max} = 1.35 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  für *p*-Nitroanilin finden sich in R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morill, *Spectrophotometric Identification of Organic Compounds*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1991**, S. 309.  
 [9] E. A. G. Aniansson, H. Hoffmann, R. Zana, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 905; M. Frindi, B. Michels, R. Zana, *ibid.* **1994**, *98*, 6607.

## Kaskaden-Radikalreaktionen von Isocyaniden: eine zweite Generation der Synthese von (20*S*)-Camptothecin, Topotecan, Irinotecan und GI-147211C\*\*

Dennis P. Curran\*, Sung-Bo Ko und Hubert Josien

Die Camptothecine sind seit kurzem im Hinblick auf die Chemotherapie bei festen Tumoren<sup>[1]</sup> ins Rampenlicht der Forschung gerückt. Die Stammverbindung dieser Klasse, das (20*S*)-Camptothecin **1a**, ist dabei hochwirksam. Es wird angenommen, daß es in den Prozeß der Entspiralisierung der DNA durch das Enzym Topoisomerase I eingreift<sup>[2]</sup>. Der Einsatz von Camptothecin im klinischen Bereich ist wegen der mäßigen Löslichkeit des Wirkstoffs in wäßrigen Medien eingeschränkt. Durch umfassende Struktur-Aktivitäts-Untersuchungen konnten allerdings viele Analoga des Camptothecins mit ähnlicher oder besserer Antitumoraktivität und besseren Löslichkeitseigenschaften identifiziert werden<sup>[3]</sup>. Eine Variation der Substituenten an C7 und C9–C11 ist ohne Aktivitätsverlust möglich, durch Substituenten an anderen Positionen wird die Aktivität verringert oder geht vollständig verloren. Einige in Wasser hinreichend lösliche Analoga des Camptothecins, darunter Topotecan **1b**<sup>[1]</sup>, Irinotecan **1c**<sup>[1]</sup> und GI-147211C **1d**<sup>[4]</sup>, werden derzeit weltweit in unterschiedlichen Stadien der klinischen Erprobung getestet.

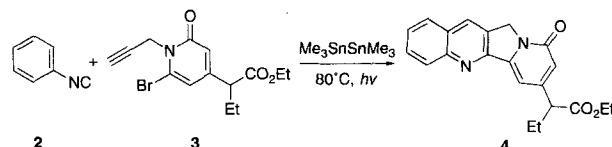
Das vor etwa zwanzig Jahren bestehende Interesse<sup>[5]</sup> an einer Totalsynthese von Camptothecin wurde durch die Bedeutung



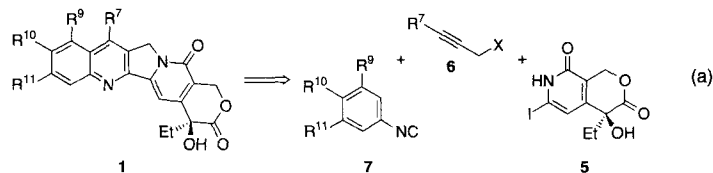
[\*] Prof. Dr. D. P. Curran, S.-B. Ko, Dr. H. Josien  
 Department of Chemistry, University of Pittsburgh  
 Pittsburgh, PA 15260 (USA)  
 Telefax: Int. + 412/624-9861  
 E-mail: curran + @pitt.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert. H. J. dankt der Association Française pour la Recherche Thérapeutique für finanzielle Unterstützung. Wir danken Prof. K. B. Sharpless, Scripps Institute, San Diego, CA (USA), für eine großzügige Spende an *O,O'*-(2,5-Diphenylpyrimidin-4,6-diyl)bis(dihydrochinidin) (DHQH)<sub>2</sub>-Pyr.

dieser Verbindungsklasse in der Medizin neu geweckt. Über mehrere neue Synthesen und deutliche Verbesserungen bestehender Routen wurde berichtet<sup>[6]</sup>. Ende 1992 berichteten wir über eine Synthese von racemischem Camptothecin über eine neuartige radikalische Kaskadenreaktion<sup>[7]</sup>, die Umsetzung von Phenylisocyanid **2** mit dem einfach zugänglichen Brompyridon **3** zum bekannten „Danishefsky-Tetracyclus“ **4**<sup>[8]</sup>. Trotz der Kürze (8 Stufen) und Effizienz dieser Synthese traten zwei wesentliche Probleme auf: 1) Die Endprodukte waren racemisch. 2) Die Hydroxymethylierung von **4** lieferte das *E*-Ring-Lacton in schlechten Ausbeuten, und unter den Reaktionsbedingungen werden keine Substituenten am A- und B-Ring toleriert<sup>[7d]</sup>.

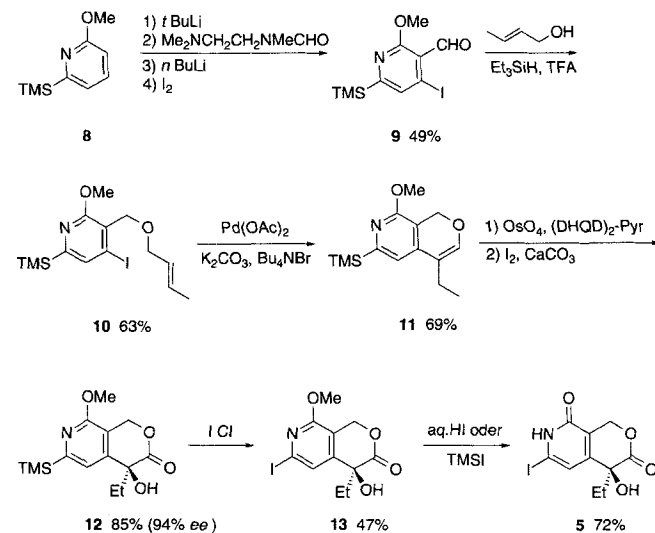


Da die Kaskaden-Radikalreaktion mit allen Arten von Substituenten am A- und B-Ring möglich sein sollte, stellten wir einen neuen Synthesepfad mit dem Pyridonlacton **5** als Schlüsselverbindung auf [Gl. (a)]. Durch Variation des Propargyl-



Substituenten  $R^7$  in **6** ( $X = \text{I}, \text{Br}$ ) und der Arylsubstituenten in **7** sollten Camptothecin sowie bekannte und neue Analoga zugänglich sein. Hier berichten wir über eine zweite Generation der Synthese von (20*S*)-Camptothecin **1a**. Diese hochkonvergente Syntheseroute eignet sich auch gut zur Herstellung von A- und B-Ring-Analoga des Camptothecins, was wir durch die Synthesen von GI-147211C **1d** sowie der unmittelbaren Vorstufen des Topotecans **1b** und des Irinotecans **1c** zeigen konnten.

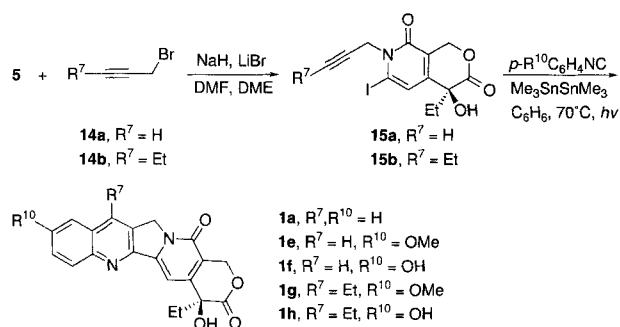
Die Synthese von **5** ist in Schema 1 zusammengefaßt. Metallierung von 2-Brom-6-methoxyphenyl und Umsetzung mit



Schema 1. Synthese der Zwischenstufe **5**. TMS = Trimethylsilyl, TFA = Trifluoressigsäure.

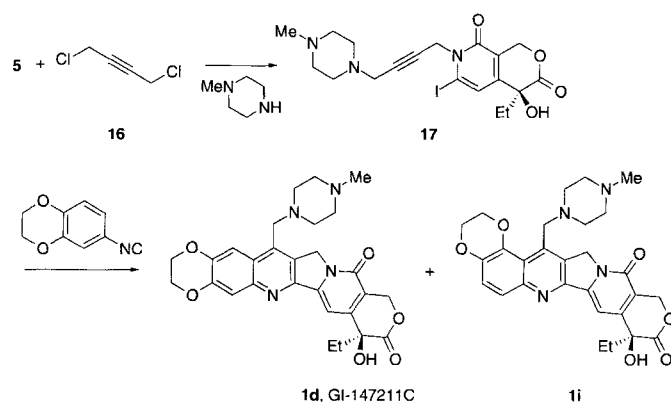
TMSCl lieferten **8**, das nach der Methode von Comins<sup>[9]</sup> in einem Schritt zum Iodaldehyd **9** umgesetzt wurde. Anschließend wurde der E-Ring durch reduktive Veretherung<sup>[10]</sup> unter Bildung von **10** und nachfolgende Heck-Reaktion<sup>[11]</sup> zum Enol-ether **11**<sup>[12]</sup> eingeführt. Die asymmetrische Sharpless-Dihydroxylierung<sup>[13]</sup> von **11** nach einer Modellstudie<sup>[14]</sup> lieferte **12** in 85% Ausbeute und 94% *ee* nach Oxidation des intermediär gebildeten  $\alpha$ -Hydroxylactols<sup>[12]</sup>. Der Austausch der TMS-Gruppe in **12** gegen Iod wurde mit  $\text{ICl}^{[15]}$  erreicht. Bei ungefähr 50% Umsatz von **12** fiel die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch ab. Nach Abbruch der Reaktion zu diesem Zeitpunkt wurde außer **12** (45%) das Iodid **13** in 47% Ausbeute isoliert, das zu **5** demethyliert wurde.

Das Lacton **5** wurde mit **14a** unter optimierten Bedingungen<sup>[16]</sup> zu **15a** in 88% Ausbeute N-propargyliert. Für den Schlüsselschritt, die radikalische Kaskadenreaktion<sup>[17]</sup>, wurde eine Lösung von **15a**, Phenylisocyanid **2** und Hexamethyldistannan (1.5 Äquiv.) in Benzol auf 70 °C erwärmt und bestrahlt. Aus der Reaktionsmischung kristallisierte stark enantiomerenangereichertes (2*S*)-Camptothecin (95% *ee*) aus, das durch Filtrieren und Waschen mit Ether in 63% Ausbeute erhalten wurde. Mit Hexamethyldisilan statt des Distannans konnte **1a** in 52% Ausbeute und mit *tert*-Butylalkohol als Lösungsmittel in 45% Ausbeute erhalten werden. Mit *p*-Methoxyphenylisocyanid reagiert **15a** zu **1e** (51% Ausbeute), das mit HBr zu 10-Hydroxycamptothecin **1f** demethyliert werden kann<sup>[18]</sup>. Dieser hochwirksame Naturstoff ist die Vorstufe von Topotecan **1b**<sup>[19]</sup>.



Zur Herstellung von Irinotecan **1c** wurde **5** mit **14b** N-propargyliert und das Produkt **15b** unter Standardbedingungen mit *p*-Methoxyphenylisocyanid zu **1g** umgesetzt. Dessen Demethylierung mit HBr lieferte 7-Ethyl-10-hydroxycamptothecin **1h**<sup>[18]</sup>, das sowohl eine Vorstufe des Irinotecans **1c**<sup>[20]</sup> als auch das aktive Antitumor-Agens ist, das in vivo durch Metabolisierung aus Irinotecan gebildet wird<sup>[21]</sup>.

Zur Synthese von GI-147211C **1d** wurde **5** mit **16** N-propargyliert und das Produkt mit *N*-Methylpiperazin zum Lacton **17**



abgefangen. Dessen Reaktion mit 3,4-Ethylendioxyphenylisocyanid lieferte ein nicht trennbares 3:2-Gemisch aus GI-147211C **1d** und dessen Regioisomer **1i** in 57% Gesamtausbeute. Bei dieser Reaktion zeigt sich ein häufig wiederkehrendes Regioselektivitätsproblem, das bei der Verwendung von *meta*-substituierten Isocyaniden in Kaskaden-Radikalreaktionen auftritt<sup>[17]</sup>. Eine Strategie zur Lösung dieses Problems konnten wir kürzlich entwickeln und wird an anderer Stelle veröffentlicht.

Die vorgestellte Synthese von Camptothecin und seinen Analoga ist eine anschauliche Demonstration des Potentials der Kaskaden-Radikalreaktionen. Der Zugang ist kurz und effizient und könnte auch zur Bereitstellung von größeren Mengen dieser Verbindungen geeignet sein. Von vielleicht noch größerer Bedeutung ist, daß die modulare „Mix-and-match“-Strategie [Gl. (a)] der radikalischen Kaskadenreaktion zur Synthese von Camptothecin-Derivaten, die aus der bekannten Struktur-Aktivitäts-Beziehung abgeleitet werden können, ideal geeignet ist: Der unveränderliche Lacton-Baustein **5** kann in nur zwei Schritten mit zwei variierten Bausteinen – einem Propargylbromid **6** und einem Arylisocyanid **7** – zu einem Camptothecin-Derivat umgesetzt werden. Da die Radikalreaktion viele funktionelle Gruppen toleriert, verspricht diese Strategie zur Synthese einer großen Zahl von bekannten, aber auch bislang unbekanntem Analoga des Camptothecins nützlich zu sein.

Eingegangen am 10. August 1995 [Z 8298]

**Stichworte:** Camptothecin · Isocyanide · Kaskadenreaktionen · Radikale

- [1] *Camptothecins: New Anticancer Agents* (Hrsg.: M. Potmesil, H. Pinedo), CRC, Boca Raton, FL, 1995.
- [2] a) Y. H. Hsiang, R. P. Hertzberg, S. Hecht, L. F. Liu, *J. Biol. Chem.* **1985**, *260*, 14873; b) Y. H. Hsiang, L. F. Liu, *Cancer Res.* **1988**, *48*, 1722; c) C. D. Lima, J. C. Wang, A. Mondragon, *Nature* **1994**, *367*, 138.
- [3] a) M. Sugimori, A. Ejima, S. Ohsuki, K. Matsumoto, Y. Kawato, M. Yasuoka, H. Tagawa, H. Terasawa, *Heterocycles* **1994**, *38*, 81; b) K. H. Lee, L. Sun, H. K. Wang, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)* **1994**, *41*, 371; c) T. Yaegashi, S. Sawada, H. Nagata, T. Furuta, T. Yokokura, T. Miyasaka, *Chem. Pharm. Bull.* **1994**, *42*, 2518; d) H.-K. Wang, S.-Y. Liu, K.-M. Hwang, G. Taylor, K.-H. Lee, *Bioorg. Med. Chem.* **1994**, *2*, 1397; e) M. Sugimori, A. Ejima, S. Ohsuki, K. Uoto, I. Mitsui, K. Matsumoto, Y. Kawato, M. Yasuoka, K. Sato, H. Tagawa, H. Terasawa, *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 3033; f) D. E. Uehling, S. S. Nanthakumar, D. Croom, D. L. Emerson, P. P. Leitner, M. J. Luzzio, G. McIntyre, B. Morton, S. Profeta, J. M. Sisco, D. D. Sternbach, W.-Q. Tong, A. Vuong, J. M. Besterman, *ibid.* **1995**, *38*, 1106; g) L. Snyder, W. Shen, W. G. Bornmann, S. J. Danishefsky, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7033.
- [4] M. J. Luzzio, J. M. Besterman, D. L. Emerson, M. G. Evans, K. Lackey, P. L. Leitner, G. McIntyre, B. Morton, P. L. Myers, M. Peel, J. M. Sisco, D. D. Sternbach, W.-Q. Tong, A. Truesdale, D. E. Uehling, A. Vuong, J. Yates, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 395.
- [5] A. G. Schultz, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 385.
- [6] a) D. L. Comins, M. F. Baevsky, H. Hong, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10971; b) W. Shen, C. A. Coburn, W. G. Bornmann, S. J. Danishefsky, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 611; c) D. L. Comins, H. Hong, G. Jianhua, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5331; d) D. L. Comins, H. Hong, J. K. Saha, G. Jianhua, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5120; e) F. G. Fang, S. Xie, M. W. Lowery, *ibid.* **1994**, *59*, 6142; f) A. V. R. Rao, J. S. Yadav, V. Muralikrishna, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3613; g) S.-S. Jew, K.-D. Ok, H.-J. Kim, M. G. Kim, J. M. Kim, J. M. Hah, Y.-S. Cho, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 1245.
- [7] a) D. P. Curran, H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5863; b) D. P. Curran, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)* **1993**, *40*, 1; c) D. P. Curran, J. Sisko, P. E. Yeske, H. Liu, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1153; d) H. Liu, Dissertation, University of Pittsburgh, **1994**.
- [8] a) S. Danishefsky, R. Volkmann, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2521; b) R. Volkmann, S. Danishefsky, J. Egger, D. M. Soloman, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5576.
- [9] D. L. Comins, *Synlett* **1992**, 615. Siehe auch Lit. [6a].
- [10] M. P. Doyle, D. J. DeBruyn, D. A. Kooistra, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3659.
- [11] R. Grigg, V. Sridharan, P. Stevenson, S. Sukirthalingam, T. Worakun, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 4003.
- [12] Eine ähnliche Sequenz wurde unabhängig bei Glaxo entwickelt [6e].
- [13] H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483.
- [14] D. P. Curran, S.-B. Ko, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6139.

- [15] S.-S. P. Chou, H. L. Kuo, C. J. Wang, C. Y. Tsai, C. M. Sun, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 860.  
 [16] D. P. Curran, H. Liu, S.-B. Ko, H. Josien, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.  
 [17] D. P. Curran, H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2127.  
 [18] S. Sawada, S.-I. Matsuoka, K.-I. Nokata, H. Nagata, T. Furuta, T. Yukokura, T. Miyasaka, *Chem. Pharm. Bull.* **1991**, *39*, 3183.  
 [19] W. D. Kingsbury, J. C. Boehm, D. R. Jakas, K. G. Holden, S. M. Hecht, G. Gallagher, M. J. Caranfa, F. L. McCabe, L. F. Faucette, R. K. Johnson, R. P. Hertzberg, *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 98.  
 [20] S. Sawada, S. Okajima, R. Aiyama, K.-I. Nokata, T. Furuta, T. Yokokura, E. Sugino, K. Yamaguchi, T. Miyasaka, *Chem. Pharm. Bull.* **1991**, *39*, 1446.  
 [21] a) N. Kameda, H. Nagata, T. Furuta, Y. Yokotura, *Cancer Res.* **1990**, *50*, 1715; b) Y. Kawato, M. Aonuma, Y. Hirota, H. Kuga, K. Sato, *ibid.* **1991**, *51*, 4187.

**Fünffach deprotonierte D-Mannose als Ligand in homoleptischen, zweikernigen Metallaten des dreiwertigen Eisens, Vanadiums, Chroms, Aluminiums und Galliums\*\*\***

Joachim Burger, Claudia Gack und Peter Klüfers\*

Die dreiwertigen Ionen der 3d-Metalle sowie des Aluminiums und seiner Homologen bilden in wässriger Lösung nur bei niedrigem pH-Wert einkernige Aqua-Ionen, während sie im physiologischen pH-Bereich weitgehend zu Isopolybasen kondensiert vorliegen. Die Erkennung von niedermolekularen „Bioliganden“, wodurch M<sup>III</sup>-Ionen in wässrig-neutraler Lösung komplexiert werden statt über Hydroxo- und Oxo-Brücken vernetzt zu werden, gehört zu den Grundlagen der Bioanorganischen Chemie. Ein konkreter Aspekt ist z. B. die Frage nach dem Bindungszustand der Metallatome bei ihrer Übertragung zwischen Makromolekülen wie Transferrin und Ferritin<sup>[7a]</sup>. Vor allem bei Eisen(III) wurden auch die in Organismen allgegenwärtigen Kohlenhydrate untersucht<sup>[2a, b]</sup>; da die Kristallisation der entsprechenden Komplexe problematisch ist<sup>[2c]</sup>, fehlen allerdings abgesicherte Strukturvorstellungen. Für die mit zahlreichen Methoden untersuchten Fe<sup>III</sup>-Komplexe werden zumeist Strukturen mit zweikernigen Hydroxoeiseneinheiten vorgeschlagen, an die als weitere Liganden neutrale oder höchstens zweifach deprotonierte Zucker angelagert sein sollen<sup>[2d, e, g]</sup>. Wir berichten hier über eine Reihe aus schwach alkalischer wässriger Lösung kristallisierender, isotyper Zuckerkomplexe mit dreiwertigen Metallatomen. Die Verbindungen Ba<sub>2</sub>[M<sup>III</sup>(β-D-Manf/H<sub>-5</sub>)<sub>2</sub>] · n H<sub>2</sub>O (M = Fe (1), V (2), Cr (3), Al (4), Ga (5); Manf = Mannofuranose; n ≈ 13) sind die ersten Komplexe des jeweiligen Metalls mit einem ungeschützten Monosaccharid, deren Strukturen aufgeklärt wurden.

Ausgangspunkt der Untersuchung war eine „Bariumferri-mannose“, die 1933 von Traube, Kuhbier und Härtung als Trihydrat BaFeC<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub> · 3 H<sub>2</sub>O mit fünffach deprotonierter D-Mannose beschrieben wurde<sup>[3]</sup>. Die Verbindung bildet sich aus einer natronalkalischen Lösung von D-Mannose und Eisen(III)-nitrat durch Fällung mit BaCl<sub>2</sub>. Es gelang nun, Traubes Mannose-Verbindung auch ausgehend von D-Fructose und – in geringer Ausbeute – von D-Glucose aus schwach alkalischer

Lösung (pH der Mutterlauge am Ende der Diffusionsversuche ca. 9) in Form gelber rhombischer Prismen zu kristallisieren und die Strukturen der Komplexe zu charakterisieren (Tabelle 1)<sup>[4]</sup>. 1 enthält als Anion einen homoleptischen Zucker-Eisen-Komplex (Abb. 1), der trotz der Herstellung aus wässriger Lösung keine Hydroxo- oder Oxo-Liganden enthält. Es sind vielmehr alle Protonen der Hydroxygruppen der Mannose unter Bildung eines pentaanionischen Polyolato-Liganden abgespalten. Das Polyolat leitet sich von der in Lösungen der freien Mannose unbedeutenden β-Furanoseform ab<sup>[5]</sup> – der einzigen cyclischen Form der Mannose, in der sich alle Hydroxygruppen auf einer Seite des Ringes befinden. Bei den stabilen Formen der D-Mannose – den beiden anomeren Pyranoseformen mit <sup>4</sup>C<sub>1</sub>-Konformation – ist der hier festgestellte Metallbindungsmodus ebensowenig möglich wie bei den beiden weniger günstigen pyranoiden Anomeren mit <sup>1</sup>C<sub>4</sub>-Konformation (Schema 1). Bei den übrigen Aldo-hexosen ergibt sich eine ähnlich günstige Anordnung aller Hydroxygruppen nur bei der seltenen Glucose. Die bei D-Fructose und D-Glucose auftretende Isomerisierung zum

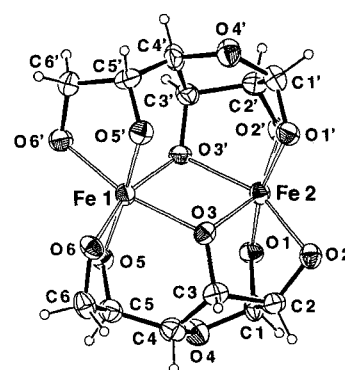


Abb. 1. Das [Fe<sub>2</sub>(β-D-Man/H<sub>-5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>-Ion in 1. Abstände [pm] und Winkel [°] siehe Tabelle 1. Abstandsmittelwerte (Standardabweichung der letzten Dezimalstellen aus der Mittelwertbildung): C-O<sub>deprot</sub> 141.2(15), C-O<sub>ring</sub> 146.0(17), C-C 154.1(22), Ba1 zu den sieben nächsten O 278.3(30), Ba2 zu den sechs nächsten O 275.2(47); Faltungsparameter [9] des Furanoserings mit O4-C1...: Q<sub>2</sub> = 34.7(10) pm, φ<sub>2</sub> = 267.1(14)°, mit O4'-C1'...: Q<sub>2</sub> = 35.0(10) pm, φ<sub>2</sub> = 261.5(14)°.

Tabelle 1. Kristallstrukturdaten von 1–5.

	1	2	3	4	5
M <sub>r</sub>	970.79	960.98	963.09	913.06	998.53
Kristallgröße [10 <sup>-6</sup> mm <sup>3</sup> ]	12 × 3 × 1	9 × 5 × 2	27 × 10 × 5	27 × 10 × 9	15 × 8 × 3
a [pm]	1089.7(3)	1085.4(3)	1086.4(2)	1077.1(3)	1084.6(1)
b [pm]	1498.7(2)	1491.3(3)	1491.7(2)	1492.0(2)	1497.1(2)
c [pm]	1794.5(3)	1788.7(3)	1785.8(2)	1770.2(3)	1789.4(3)
V [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	2930.8(10)	2895.3(11)	2894.0(7)	2844.8(10)	2905.6(7)
ρ <sub>ber.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	2.2003(8)	2.2046(8)	2.2104(5)	2.1319(8)	2.2827(5)
2 θ <sub>max</sub> [°]	48	56	52	52	56
N <sub>hkl</sub> (ges., I > 0)	16637	13312	13092	13066	14706
R <sub>int</sub>	0.074	0.036	0.020	0.032	0.041
N <sub>hkl</sub> (asym., I > 0)	4599	6242	5370	5375	6540
N <sub>hkl</sub> ( F <sub>o</sub>   ≥ 4 σ(F <sub>o</sub> ))	3969	5773	5184	5264	6324
Zahl der Parameter	431	431	424	419	425
wR(F <sup>2</sup> )	0.079	0.076	0.082	0.082	0.083
R(F) <sub>4σ</sub>	0.046	0.028	0.027	0.027	0.029
S	1.046	1.058	1.144	1.082	1.105
Δρ <sub>max</sub> [10 <sup>-6</sup> e pm <sup>-3</sup> ]	0.564	1.110	0.916	0.909	1.400
M1-M2	329.75(19)	319.39(15)	309.97(12)	309.5(2)	322.90(9)
M1-O3	208.1(6)	205.1(3)	202.3(4)	196.5(4)	204.9(3)
M1-O5	200.9(6)	201.4(4)	198.3(4)	187.5(4)	195.0(3)
M1-O6	198.1(6)	197.3(4)	197.0(4)	188.8(4)	195.7(3)
M1-O3'	208.8(6)	205.2(4)	202.4(4)	197.3(4)	205.2(3)
M1-O5'	196.4(6)	198.8(4)	195.3(4)	185.8(4)	192.0(3)
M1-O6'	202.4(6)	199.7(3)	198.3(4)	191.7(4)	198.1(3)
M2-O1	199.8(6)	200.4(4)	198.2(4)	188.3(4)	195.4(3)
M2-O2	201.7(6)	202.0(3)	200.0(4)	190.8(4)	198.9(3)
M2-O3	205.4(6)	200.8(4)	198.7(4)	192.6(4)	201.0(3)
M2-O1'	199.8(6)	200.0(4)	197.9(4)	188.9(4)	195.5(3)
M2-O2'	200.9(6)	198.3(4)	200.2(4)	191.5(4)	197.7(3)
M2-O3'	208.0(6)	204.1(3)	200.6(4)	196.3(4)	205.2(3)
M-O3-M	105.8(3)	103.8(2)	101.2(2)	105.3(2)	105.37(14)
M-O3'-M	104.6(3)	102.61(15)	100.5(2)	103.6(2)	103.77(14)

[\*] Prof. Dr. P. Klüfers, Dipl.-Chem. J. Burger, Dipl.-Chem. C. Gack  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Engesserstraße, Gebäude 30.45, D-76128 Karlsruhe  
 Telefax: Int. + 721/608-2135  
 E-mail: kluefers@achim2.chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Polyol-Metall-Komplexe, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KI-624/4-1) und der Akzo AG, Wuppertal, gefördert. – 15. Mitteilung: [1].