

Helicale Strukturen

Ein zweikerniges, dreisträngiges Helicat mit einem Diamid-verbrückten Brenzcatechin/Benzoldithiol-Liganden**

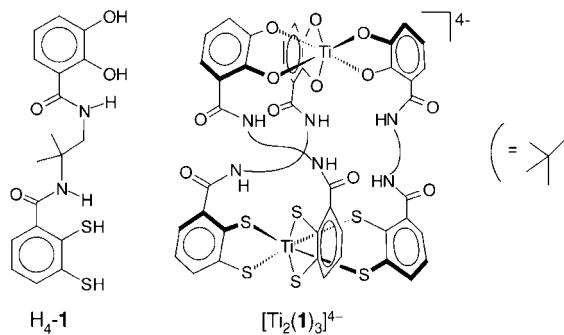
F. Ekkehardt Hahn, Christian Schulze Isfort und
Tania Pape*

In den letzten Jahren ist die Selbstorganisation von Metall-Koordinationsverbindungen intensiv untersucht worden.^[1] Besonderes Interesse galt dabei dreisträngigen Helicaten mit Brenzcatechinato-Donorgruppen;^[2] über Helicate mit Thiolato-Donorgruppen ist dagegen weit weniger bekannt. Nur über einige Bis(benzoldithiol)-Liganden^[3] und ihre zwei-

[*] Prof. Dr. F. E. Hahn, Dipl.-Chem. C. Schulze Isfort, T. Pape
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Wilhelm-Klemm-Straße 8, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-833-3293
E-mail: fehahn@uni-muenster.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (GRK 673) unterstützt. Wir danken Dr. Klaus Bergander für die Aufnahme der NMR-Spektren.

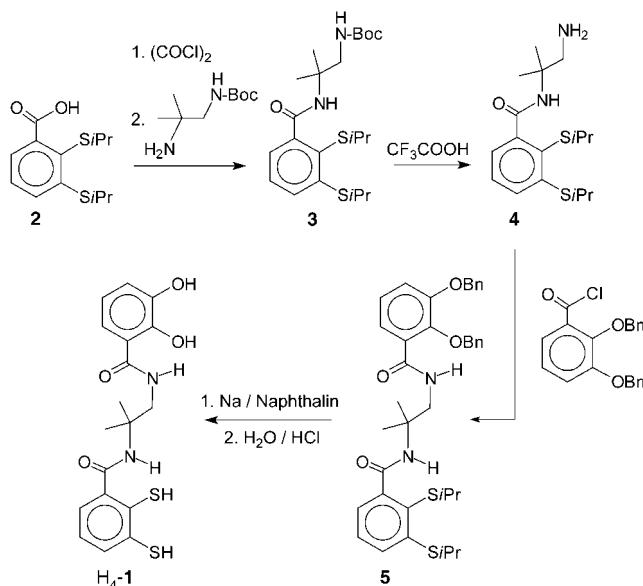
kernigen Nickel-Komplexe wurde berichtet.^[4] Wir präsentieren hier die Synthese eines Brenzcatechin/Benzoldithiol(O-S-S)-Liganden (**H**₄-**1**) und die Molekülstruktur des dreisträngigen Λ,Λ -Helicats $\text{Na}(\text{PNP})_3[\text{Ti}_2(\mathbf{1})_3]$ ($\text{PNP}^+ = \text{Bis}(\text{tri-phenylphosphoranylidene})\text{ammonium}$).



Dreistrang-Helicate mit Donoratomen aus der 2. Periode (O, N) haben ausschließlich zwei oktaedrisch koordinierte Metallzentren. Unter bestimmten Bedingungen kann mit makrobicyclischen Tris(brenzcatechinato)-Liganden allerdings die trigonal-prismatische Koordination in einkernigen Komplexen erzwungen werden.^[5] Tris(benzoldithiolato)-Komplexe können dagegen in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des koordinierten Übergangsmetalls sowohl pseudooktaedrisch (z. B. $[\text{W}^{\text{V}}(\text{bdt})_3]^-$, bdt = Benzol-*o*-dithiolat)^[6] wie auch trigonal-prismatisch (z. B. $[\text{W}^{\text{VI}}(\text{bdt})_3]$)^[7] gebaut sein. Die Verbindung von Brenzcatechin- und *o*-Benzoldithiol-Donorgruppe im gleichen Liganden und die Synthese von zweikernigen, dreisträngigen helicalen Komplexen mit derartigen Liganden erschien uns besonders interessant, da bei paralleler Ligandenanordnung für das *o*-Dithiolato-koordinierte Metallzentrum prinzipiell die Möglichkeit zur redoxvariablen Veränderung der Koordination und damit der Helicität des Komplexes besteht.

Bei der Synthese des Liganden **H**₄-**1** geht man von der 2,3-Bis(isopropylsulfanyl)benzoësäure (**2**)^[8] aus (Schema 1). Nach Umwandlung in das Säurechlorid und Umsetzung mit dem einfach *tert*-Butoxycarbonyl(Boc)-geschützten Diamin^[9] wird die Boc-Schutzgruppe wieder entfernt. Das primäre Amin **4** reagiert nachfolgend mit 2,3-Bis(benzyloxy)benzoësäurechlorid^[10] zur Ligandenvorstufe **5**, wonach sämtliche Schutzgruppen gleichzeitig mithilfe von Na/Naphthalin in THF entfernt werden.^[4,8] Nach der Protonierung mit $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ erhält man den Liganden **H**₄-**1** in ca. 59% Ausbeute (bezogen auf **2**) als leicht gelblichen Feststoff. Im ¹H-NMR-Spektrum von **H**₄-**1** (Abbildung 1, oben) erkennt man zwei Signale für die H(N)-Protonen (H_a , t, 9.10 und H_e , s, 8.25 ppm); diese lassen sich anhand ihrer Multiplizität eindeutig den Amidgruppen zuordnen, welche an die Brenzcatechin- bzw. die Benzoldithiol-Einheit gebunden sind. Weiterhin werden sechs gut aufgelöste Signale für die Arylprotonen beobachtet.

Nur wenige helicale Komplexe mit asymmetrischen, vom Benzol abgeleiteten Donorfunktionen sind bekannt.^[11] Albrecht et al. berichteten über einen vierzähligen direktiona-



Schema 1. Synthese des Liganden **H**₄-**1**; Bn = Benzyl.

len Liganden, der eine Aminophenol- und eine Brenzcatechin-Einheit aufweist.^[12] Daneben kennt man direktionale Liganden mit identischen Donorgruppen, die durch eine unsymmetrische Brücke verbunden sind.^[13] Für alle direktionale Liganden ist die Frage nach der Ausrichtung im zweikernigen Komplex (parallel oder antiparallel^[14]) von besonderem Interesse, da hier nicht nur Komplexe mit chiralen Metallzentren (Λ , Δ), sondern auch regiosomere Komplexe gebildet werden können. Die Umsetzung des direktionalen Brenzcatechin/Aminophenol-Liganden^[12] mit Ga^{III} oder Ti^{IV} führt zu zweikernigen Komplexen mit paralleler Ligandenanordnung, mit einer 1:1-Mischung von Ga^{III} und Ti^{IV} jedoch zu einem zweikernigen Komplex mit antiparalleler Ligandenanordnung. Die Reaktion eines direktionalen Phenylalanin-verbrückten Dibrenzcatechin-Liganden mit Ti^{IV} führt dagegen zu einer Produktmischung von insgesamt sieben zweisträngigen zweikernigen Enantiomeren (Λ , Δ) und Regiosomeren (parallel und antiparallel).^[13b,c]

H₄-**1** ist direktionale bezüglich der Donorgruppen (O-O/S-S) und des unsymmetrischen CMe_2CH_2 -Spacers. Bei der Reaktion von drei Äquivalenten **H**₄-**1** mit zwei Äquivalenten $[\text{TiO}(\text{acac})_2]$ in Gegenwart von Na_2CO_3 in Methanol entsteht ein rotbrauner, gut löslicher Metallkomplex. Durch Zugabe von PNP^+ und Eindiffusion von Diethylether in die gesättigte Methanolösung wird der zweikernige Komplex $\text{Na}(\text{PNP})_3[\text{Ti}_2(\mathbf{1})_3]$ in Form rotbrauner Kristalle erhalten. Die NMR-Spektren von $\text{Na}(\text{PNP})_3[\text{Ti}_2(\mathbf{1})_3]$ zeigen nur wenige Signale (Abbildung 1, unten). Für die Arylprotonen der Benzoldithiolato- und der Brenzcatechinato-Einheit werden jeweils ein Triplet ($\delta = 6.65$ (H_g) bzw. 6.32 ppm (H_c)) und zwei Doublets ($\delta = 7.08$ (H_i), 6.98 ppm (H_h) bzw. $\delta = 7.15$ (H_b), 6.21 ppm (H_d)) beobachtet. Dies belegt eine identische, parallele Orientierung der drei Liganden.

Auffällig ist die Tieffeldverschiebung des Triplets für das H(N)-Proton H_a der Brenzcatechinato-ständigen Amidgruppe ($\Delta\delta = 0.70$ ppm, Abbildung 1). Sie deutet auf die Bildung

eines planaren Sechsringes und einer starken N-H···O-Wasserstoffbrücke zwischen H_a und dem *o*-Brenzcatechinato-Sauerstoffatom hin (Abbildung 1). Derartige Wasserstoffbrücken

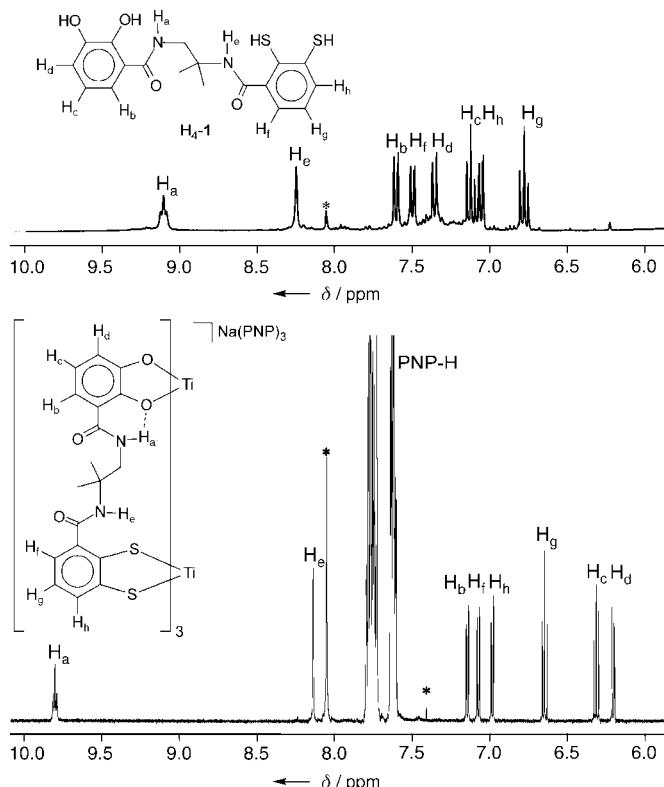


Abbildung 1. ^1H -NMR-Spektren (in $[\text{D}_6]\text{DMF}$, * = DMF-Signale) von $\text{H}_4\text{-1}$ (oben) und $\text{Na}(\text{PNP})_3[\text{Ti}_2(\text{1})_3]$ (unten).

wurden für Helicate mit Amid-verbrückten Brenzcatechinato-Donorgruppen^[15] wie auch für andere Brenzcatechinato-amid-Komplexe beobachtet und erwiesen sich oft als strukturbestimmend.^[5,16] Die chemische Verschiebung des Amid-proton-Singulets neben der Benzoldithiolato-Gruppe ändert sich bei der Komplexbildung nur unwesentlich, sodass wahrscheinlich keine starke N-H···S-Wasserstoffbrücke gebildet wird.

Die NMR-Daten weisen darauf hin, dass in Lösung ausschließlich das Regioisomer mit paralleler Ligandenanordnung und auch nur ein Enantiomerenpaar vorliegt. Die NMR-Daten ermöglichen allerdings keine Unterscheidung zwischen dem $\Lambda, \Delta/\Delta, \Lambda$ - und dem $\Lambda, \Lambda/\Delta, \Delta$ -Paar.^[17] Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Methanol-Lösung konnten Einkristalle von $\text{Na}(\text{PNP})_3[\text{Ti}_2(\text{1})_3]\text{-CH}_3\text{OH}\text{-H}_2\text{O}\text{-Et}_2\text{O}$ für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.^[18]

Die Strukturanalyse belegt die Bildung des dreisträngigen Helicats $[\text{Ti}_2(\text{1})_3]^{4-}$ (Abbildung 2). Wie erwartet sind die drei Liganden parallel angeordnet. Eines der Titanatome ist verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen aus drei Brenzcatechinatoamid-Einheiten umgeben. Die Ti-O-Bindungslängen liegen im für Ti^{IV} -Tris(brenzcatechinato)-Komplexe bekannten Bereich.^[19] Das zweite Titanatom ist von

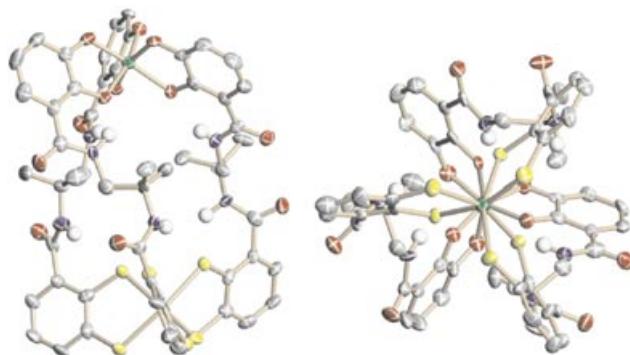


Abbildung 2. Molekülstruktur des Tetraanions $[\text{Ti}_2(\text{1})_3]^{4-}$ in der Seitenansicht (links) und entlang der Ti-Ti-Achse (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: Ti-S 2.381(3)-2.436(3), Ti-O 1.904(6)-2.010(6), in einer Donorgruppe S-Ti-S 81.64(9)-81.94(9), O-Ti-O 78.9(2)-80.9(3); die Ti-S- oder Ti-O-Bindungen zu den Donoratomen in der 2-Position am aromatischen Ring sind stets etwas länger als die zu den Donoratomen in 3-Position.

sechs *o*-Benzoldithiolato-Schwefelatomen stark verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Ti-S-Bindungslängen variieren nur wenig und ähneln denen bekannter Tris(*o*-benzoldithiolato)-Komplexe von Ti^{IV} .^[20] Der Helix-Drehwinkel zwischen zwei benachbarten Ti-Zentren beträgt 65.6° .

In der Elementarzelle finden sich außer den $[\text{Ti}_2(\text{1})_3]^{4-}$ -Tetraanionen drei PNP-Kationen und ein Natrium-Kation sowie jeweils ein Molekül Wasser, Methanol und Diethylether (fehlgeordnet). Während die PNP-Kationen keine Kontakte zu einem $[\text{Ti}_2(\text{1})_3]^{4-}$ -Tetraanion bilden, verbrücken die Na^+ -Kationen die Tetraanionen im Kristall zu Ketten. Zusätzlich koordinieren an das Na^+ ein Methanol- und ein Wasser-Molekül (Abbildung 3).

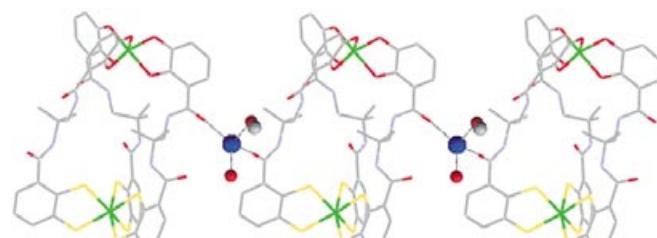


Abbildung 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Na}(\text{PNP})_3[\text{Ti}_2(\text{1})_3]\text{-CH}_3\text{OH}\text{-H}_2\text{O}\text{-Et}_2\text{O}$; die PNP-Kationen und das Diethylether-Molekül sind nicht eingezeichnet.

Beide Metallzentren in $[\text{Ti}_2(\text{1})_3]^{4-}$ liegen im vermessenen Kristall in der Λ -Konfiguration vor. Da aber die Verbindung in der azentrischen Raumgruppe $P1$ kristallisiert und das CD-Spektrum des Reaktionsprodukts keinen Cotton-Effekt zeigt, müssen sich auch Kristalle des Δ, Δ -Enantiomers gebildet haben. Eine derartige spontane Enantiomerentrennung bei der Kristallisation wurde erstmals für tripelhelicale Ni^{II} -Komplexe mit Oligobipyridin-Liganden beschrieben.^[21] Da den NMR-Spektren zufolge nur ein Enantiomerenpaar vorliegt, kann die Bildung von Helicaten des Λ, Δ - und Δ, Δ -Typs ausgeschlossen werden.

Über die Triebkraft für die Bildung von $[\text{Ti}_2(\mathbf{1})_3]^{4-}$ -Anionen mit paralleler Ligandenanordnung kann im Moment nur spekuliert werden. Bei Homodimetall-Komplexen des verwandten Brenzcatechin/Aminophenol-Liganden von Albrecht et al. wird stets die antiparallele Ligandenanordnung beobachtet,^[12] die zu einer möglichst kleinen Ladungstrennung führt.^[22] Vom Liganden $\mathbf{H}_4\mathbf{1}$ würde man zunächst ähnliches Verhalten erwarten. Allerdings ist $\mathbf{H}_4\mathbf{1}$ nicht nur bezüglich der beiden Donorgruppen, sondern auch des dazwischen liegenden Spacers unsymmetrisch gebaut. Die Bildung des Tripelhelicats führt zu einem verzerrten $\{\text{TiS}_6\}$ -Oktaeder und einem kleineren $\{\text{TiO}_6\}$ -Oktaeder. Es ist zu erwarten, dass die sterisch anspruchsvollere CMe_2 -Gruppe des CMe_2CH_2 -Spacers die Orientierung in Richtung auf den größeren $\{\text{TiS}_6\}$ -Oktaeder bevorzugt und so die parallele Ausrichtung der Liganden bewirkt. Die Brenzcatechinat-amid-Gruppen am $\{\text{TiO}_6\}$ -Oktaeder bilden dann drei stabile $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken (Abstand $\text{H}\cdots\text{O}$ 1.824–2.039 Å) und drei fast planare $\text{N-H}\cdots\text{O-C-C-C(O)}$ -Ringe (Abbildung 2). Es werden keine ähnlich starken $\text{N-H}\cdots\text{S}$ -Wasserstoffbrücken beobachtet ($d(\text{H}\cdots\text{S}) = 2.444$ –2.701 Å), und die Benzoldithiolato-Gruppen sind nicht coplanar mit den daran gebundenen Amidgruppen. Wir postulieren daher einen bestimmenden Einfluss des unsymmetrischen CMe_2CH_2 -Spacers auf die Bildung des Regioisomers mit parallel ausgerichteten Liganden. Dieses Postulat wird durch die Beobachtung gestützt, dass der zu $\mathbf{H}_4\mathbf{1}$ analoge Ligand mit einem CH_2CH_2 -Spacer mit Ti^{IV} zweikernige Komplexe des bekannten Strukturtyps^[13b,c] $[\text{Ti}_2\text{L}_2(\text{OMe})_2]^{2-}$ mit antiparalleler Ligandenanordnung bildet.^[23]

Bei der Synthese von Heterodimetall-Helicaten sollte die Komplexbildung nicht nur durch die dirigierende Wirkung des unsymmetrischen Spacers in $\mathbf{H}_4\mathbf{1}$, sondern auch durch die Präferenz der Donorgruppen für unterschiedliche Metallionen beeinflusst werden. So ist bei der Reaktion von $\mathbf{H}_4\mathbf{1}$ mit Ti^{IV} und W^{V} die Bildung tripelhelicaler Komplexe mit einem $\{\text{TiO}_6\}$ - und einem $\{\text{WS}_6\}$ -Oktaeder und paralleler Ligandenanordnung zu erwarten. Entsprechende Untersuchungen wie auch Versuche zur Aufhebung der Helicität durch Oxidation des $\{\text{W}^{\text{V}}\text{S}_6\}$ -Oktaeders im Helicat zum trigonal-prismatischen $\{\text{W}^{\text{VI}}\text{S}_6\}$ -Polyeder finden zurzeit statt.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon in Schlenk-Apparaturen durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden getrocknet, destilliert und unter Argon aufbewahrt. Für alle Verbindungen wurden korrekte $\text{C}, \text{H}, \text{N}$ -Elementaranalysen erhalten. Die MALDI-Spektren wurden im Positiv-Ionen-Modus und die ESI-Spektren im Negativ-Ionen-Modus aufgenommen.

$\mathbf{H}_4\mathbf{1}$: Ausbeute 59 % bezogen auf $\mathbf{2}$. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_7]\text{DMF}$, für die Zuordnung siehe Abbildung 1): $\delta = 10.44$ (br. s, 2 H, OH), 9.10 (t, 1 H, H_a), 8.25 (s, 1 H, H_b), 7.60 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H, H_b), 7.49 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1 H, H_d), 7.35 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H, H_d), 7.12 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H, H_c), 7.05 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1 H, H_b), 6.78 (t, $^3J = 8.2$ Hz, 1 H, H_g), 5.59 (br. s, 2 H, SH), 3.82 (d, 2 H, CH_2), 1.56 ppm (s, 6 H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $[\text{D}_7]\text{DMF}$): $\delta = 171.40$ (C=O), 169.93 (C=O), 150.58, 147.51, 137.56, 133.98, 131.59, 130.63, 126.09, 125.63, 119.55, 118.83, 118.03, 116.07 (C_{Ar}), 56.12 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 48.39 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 24.87 ppm ($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$); MALDI-MS: m/z (%): 393 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$.

Zur Synthese von $\text{Na}(\text{PNP})_3[\text{Ti}_2(\mathbf{1})_3]$ werden 104 mg (0.26 mmol) $\text{H}_4\mathbf{1}$, 45 mg (0.17 mmol) $[\text{TiO}(\text{acac})_2]$ und 18 mg (0.17 mol) Na_2CO_3 in Methanol bei Raumtemperatur 72 h unter Rühren umgesetzt. Man entfernt das Lösungsmittel und löst den erhaltenen Feststoff erneut in Methanol. Nach Zugabe von 98 mg (0.17 mmol) PNPCI wird die Reaktionsmischung filtriert. Aus dem Filtrat erhält man durch Eindiffusion von Diethylether 60 mg (0.06 mmol, 23 %) rotbraune Kristalle von $(\text{PNP})_3\text{Na}[\text{Ti}_2(\mathbf{1})_3]\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Et}_2\text{O}$. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $[\text{D}_7]\text{DMF}$, lösungsmittelfreie Verbindung, für die Zuordnung siehe Abbildung 1): $\delta = 9.80$ (br. t, 3 H, H_a), 8.14 (br. s, 3 H, H_c), 7.80–7.60 (m, 90 H, H_{Ar} , PNP), 7.15 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 3 H, H_b), 7.08 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 3 H, H_l), 6.98 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 3 H, H_b), 6.65 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 3 H, H_g), 6.32 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 3 H, H_c), 6.21 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 3 H, H_d), 4.81 (br. s, 6 H, CH_2), 1.38 ppm (br. s, 18 H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $[\text{D}_7]\text{DMF}$, lösungsmittelfreie Verbindung): $\delta = 169.41$ (C=O), 167.44 (C=O), 161.81, 161.40, 155.24, 152.05, 135.63 (C_{Ar} , 1), 134.34, 133.08, 133.03, 132.98, 130.24, 130.19, 130.11, 128.48, 128.46, 127.62 (C_{Ar} , PNP), 128.22, 123.03, 121.85, 117.86, 116.47, 115.56, 112.29 (C_{Ar} , $\mathbf{1}$), 54.98 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 49.46 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 25.16 ppm (br., $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$); ESI-MS: m/z (%): 630.7 (100) $[\text{Ti}_2(\mathbf{1})_3 + 2\text{H}]^{2-}$.

Eingegangen am 1. April 2004 [Z460188]

Stichwörter: Chiralität · Helicale Strukturen · O,S-Liganden · Supramolekulare Chemie · Titan

- [1] a) J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 9; b) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgarten, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2005–2062; c) C. A. Schalley, A. Lützen, M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1072–1080.
- [2] M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 281–287.
- [3] a) F. E. Hahn, W. W. Seidel, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2938–2941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2700–2703; b) W. W. Seidel, F. E. Hahn, T. Lügger, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6587–6596; c) W. W. Seidel, F. E. Hahn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2237–2241.
- [4] H. V. Huynh, C. Schulze Isfort, W. W. Seidel, T. Lügger, R. Fröhlich, O. Kataeva, F. E. Hahn, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1327–1335.
- [5] a) T. J. McMurry, M. W. Hosseini, T. M. Garrett, F. E. Hahn, Z. E. Reyes, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7196–7198; b) T. M. Garrett, T. J. McMurry, M. W. Hossaini, Z. E. Reyes, F. E. Hahn, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2965–2977.
- [6] T. E. Burrow, R. H. Moras, A. Hills, D. L. Hughes, R. L. Richards, *Acta Crystallogr.* **1993**, C49, 1591–1594.
- [7] H. V. Huynh, T. Lügger, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3007–3009.
- [8] H. V. Huynh, W. W. Seidel, T. Lügger, R. Fröhlich, B. Wibbeling, F. E. Hahn, *Z. Naturforsch. B* **2002**, 57, 1401–1408.
- [9] J.-F. Pons, J.-L. Fauchère, F. Lamaty, A. Molla, R. Lazaro, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 853–859.
- [10] W. H. Rastetter, T. J. Erickson, M. C. Venuti, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 3579–3590.
- [11] M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3457–3497.
- [12] M. Albrecht, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1659–1661.
- [13] a) M. J. Hannon, S. Bunce, A. J. Clarke, N. W. Alcock, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1353–1355; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1277–1278; b) M. Albrecht, M. Napp, M. Schneider, P. Weis, R. Fröhlich, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2001**, 409–410; c) M. Albrecht, M. Napp, M. Schneider, P. Weis, R. Fröhlich, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3966–3975.
- [14] E. C. Constable, F. Heitzler, M. Neuburger, Z. Zehnder, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5606–5617.

- [15] a) E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1082–1084; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 996–998; b) B. Kersting, M. Meyer, R. E. Powers, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7221–7222; c) C. Brückner, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1937–1940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1837–1839.
- [16] a) T. D. P. Stack, T. B. Karpishin, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1512–1514; b) T. B. Karpishin, T. D. P. Stack, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 182–192; c) T. B. Karpishin, T. D. P. Stack, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6115–6125; d) T. B. Karpishin, T. M. Dewey, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1842–1851.
- [17] Der in der Literatur oft verwendete Ausdruck *meso*-Helicat ist hier wegen der beiden unterschiedlichen Stereozentren im zweikernigen Komplex ($\{TiS_6\}$ und $\{TiO_6\}$) nicht verwendbar.
- [18] Röntgenstrukturanalyse: Kristalle von $Na(PNP)_3[Ti_2(\mathbf{1})_3] \cdot CH_3OH \cdot H_2O \cdot Et_2O$ durch Eindiffundieren von Diethylether in eine Methanol-Lösung, $C_{167}H_{154}N_9NaO_{15}P_6S_6Ti_2$, $M_r = 3023.96$, roter Kristall, $0.10 \times 0.07 \times 0.04$ mm 3 , $P1$, $a = 13.594(3)$, $b = 17.190(4)$, $c = 18.900(4)$ Å, $\alpha = 66.722(4)$, $\beta = 79.188(4)$, $\gamma = 82.523(4)$ °, $V = 3977.6(15)$ Å 3 , $\rho_{ber.} = 1.262$ g cm $^{-3}$, $\mu = 0.306$ mm $^{-1}$, semiempirische Absorptionskorrektur ($0.9701 \leq T \leq 0.9879$), ω - und ϕ -Scans, 24856 gemessene ($2.4^\circ \leq 2\theta \leq 45.2^\circ$), 20191 unabhängige ($R_{int} = 0.0583$) und 13406 beobachtete ($I \geq 2\sigma(I)$) Intensitäten, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 123(2)$ K, $Z = 1$, $R = 0.0771$, $wR^2 = 0.1645$ (Verfeinerung gegen $\langle F^2 \rangle$) mit H-Atomen auf berechneten Positionen. Das Diethylether-Molekül in der Elementarzelle ist fehlgeordnet, Positionen für die Wasser- und Methanol-H(O)-Protonen wurden nicht bestimmt. CCDC 234748 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [19] a) B. A. Borgias, S. R. Cooper, Y. B. Koh, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1009–1016; b) F. E. Hahn, S. Rupprecht, K. H. Moock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 224–225.
- [20] M. Könenmann, W. Stürer, K. Kirschbaum, D. M. Giolando, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1415–1425.
- [21] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 764–767; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 703–706.
- [22] R. Krämer, J. M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5394–5398.
- [23] F. E. Hahn, C. Schulze Isfort, R. Fröhlich, unveröffentlichte Ergebnisse.