

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

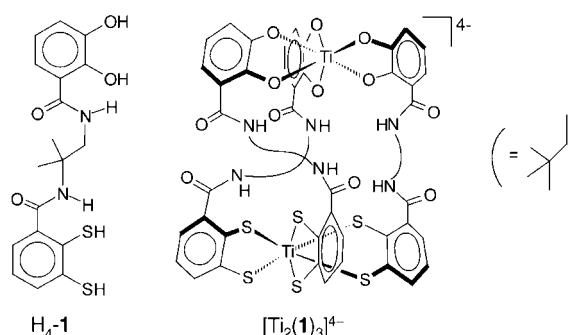
F. Ekkehardt Hahn, Christian Schulze Isfort und Tania Pape*

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.

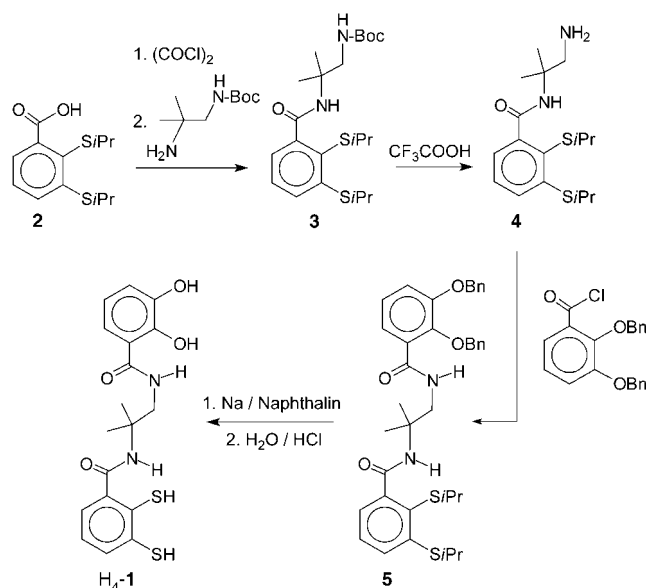
kernigen Nickel-Komplexe wurde berichtet.^[4] Wir präsentieren hier die Synthese eines Brenzcatechin/Benzoldithiol(O-O/S-S)-Liganden (**H₄-1**) und die Molekülstruktur des dreisträngigen Λ, Λ -Helicats $\text{Na}(\text{PNP})_3[\text{Ti}_2(\mathbf{1})_3]$ (PNP^+ = Bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium).



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 **H₄-1** geht man von der 2,3-Bis(isopropylsulfanyl)benzoesäure (**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)benzoesäurechlorid^[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 **H₄-1** in ca. 59% Ausbeute (bezogen auf **2**) als leicht gelblichen Feststoff. Im ^1H -NMR-Spektrum von **H₄-1** (Abbildung 1, oben) erkennt man zwei Signale für die H(N)-Protonen (H_a , t, 9.10 und H_c , 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 direktona-



Schema 1. Synthese des Liganden **H₄-1**; 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 direktionalen 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 regioisomere 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 Regioisomeren (parallel und antiparallel).^[13b,c]

H₄-1 ist directional bezüglich der Donorgruppen (O-O/S-S) und des unsymmetrischen CMe_2CH_2 -Spacers. Bei der Reaktion von drei Äquivalenten **H₄-1** 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 PNPCl und Eindiffusion von Diethylether in die gesättigte Methanollösung 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 Triplett ($\delta = 6.65$ (H_g) bzw. 6.32 ppm (H_c)) und zwei Dubletts ($\delta = 7.08$ (H_f), 6.98 ppm (H_b) 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 Sechsrings und einer starken N-H...O-Wasserstoffbrücke zwischen H_a und dem *o*-Brenzcatechinato-Sauerstoffatom hin (Abbildung 1). Derartige Wasserstoffbrücken

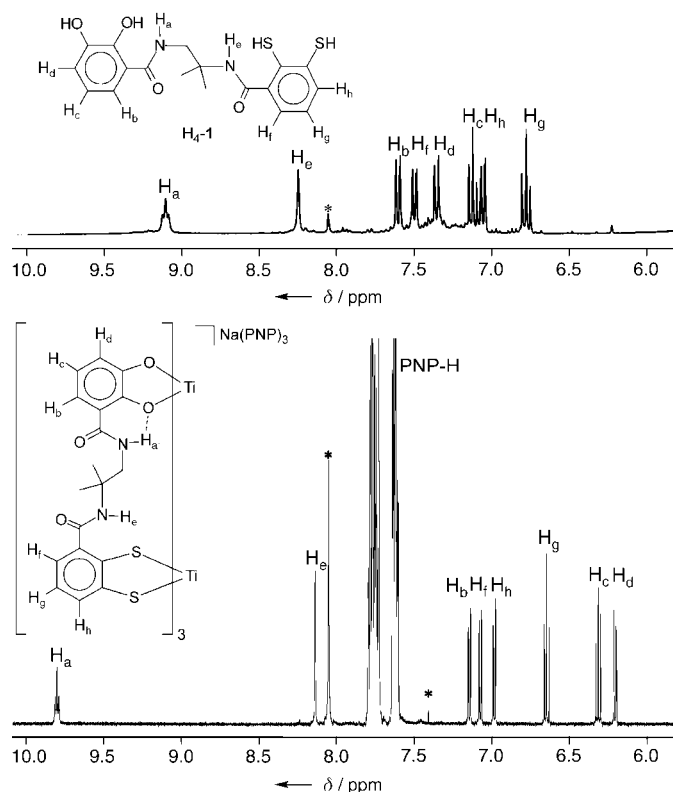


Abbildung 1. ¹H-NMR-Spektren (in [D₇]DMF, * = DMF-Signale) von H₄-1 (oben) und Na(PNP)₃[Ti₂(1)₃] (unten).

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 Amidproton-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 Na(PNP)₃[Ti₂(1)₃]·CH₃OH·H₂O·Et₂O für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.^[18]

Die Strukturanalyse belegt die Bildung des dreisträngigen Helicats [Ti₂(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

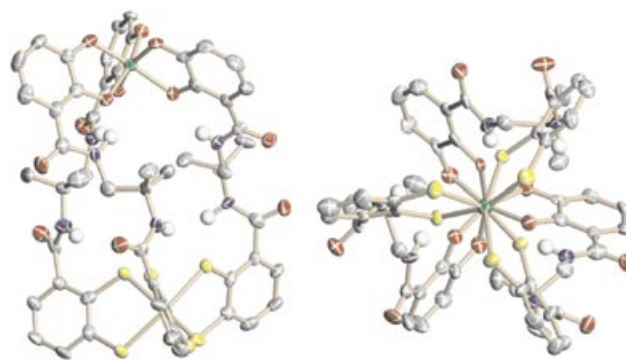


Abbildung 2. Molekülstruktur des Tetraanions [Ti₂(1)₃]⁴⁻ in der Seitenansicht (links) und entlang der Ti-Ti-Achse (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Ti-S 2.381(3)-2.436(3), Ti-O 1.904(6)-2.010(6), in einer Donorgruppe S-Ti-S 81.64(9)-81.94(9), O-Ti-O 78.9(2)-80.9(3); die 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 [Ti₂(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 [Ti₂(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).

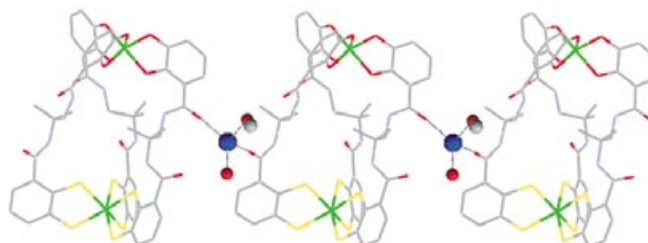


Abbildung 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Na(PNP)₃[Ti₂(1)₃]·CH₃OH·H₂O·Et₂O; die PNP-Kationen und das Diethylether-Molekül sind nicht eingezeichnet.

Beide Metallzentren in [Ti₂(1)₃]⁴⁻ liegen im vermessenen Kristall in der Λ -Konfiguration vor. Da aber die Verbindung in der azentrischen Raumgruppe *P*1 kristallisiert und das CD-Spektrum des Reaktionsprodukts keinen Cotton-Effekt zeigt, müssen sich auch Kristalle des Δ, Δ -Enantiomers gebildet haben. Eine derartige spontane Enantiomerenrennung 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, Λ -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 $\text{H}_4\text{-1}$ würde man zunächst ähnliches Verhalten erwarten. Allerdings ist $\text{H}_4\text{-1}$ 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 Brenzcatechinatoamid-Gruppen am $\{\text{TiO}_6\}$ -Oktaeder bilden dann drei stabile N-H...O-Wasserstoffbrücken (Abstand H...O 1.824–2.039 Å) und drei fast planare N-H...O-C-C(O)-Ringe (Abbildung 2). Es werden keine ähnlich starken N-H...S-Wasserstoffbrücken beobachtet ($d(\text{H}\cdots\text{S}) = 2.444\text{--}2.701$ 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 $\text{H}_4\text{-1}$ 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 $\text{H}_4\text{-1}$, sondern auch durch die Präferenz der Donorgruppen für unterschiedliche Metallionen beeinflusst werden. So ist bei der Reaktion von $\text{H}_4\text{-1}$ 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 C,H,N-Elementaranalysen erhalten. Die MALDI-Spektren wurden im Positiv-Ionen-Modus und die ESI-Spektren im Negativ-Ionen-Modus aufgenommen.

$\text{H}_4\text{-1}$: Ausbeute 59% bezogen auf **2**. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_7]\text{DMF}$, für die Zuordnung siehe Abbildung 1): $\delta = 10.44$ (br.s, 2H, OH), 9.10 (t, 1H, H_a), 8.25 (s, 1H, H_c), 7.60 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, H_b), 7.49 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, H_f), 7.35 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, H_d), 7.12 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, H_e), 7.05 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, H_h), 6.78 (t, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, H_g), 5.59 (br.s, 2H, SH), 3.82 (d, 2H, CH_2), 1.56 ppm (s, 6H, 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) $\text{H}_4\text{-1}$, 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) PNP-Cl 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, 3H, H_a), 8.14 (br.s, 3H, H_c), 7.80–7.60 (m, 90H, H_{Ar} , PNP), 7.15 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 3H, H_b), 7.08 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 3H, H_f), 6.98 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 3H, H_h), 6.65 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 3H, H_g), 6.32 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 3H, H_e), 6.21 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 3H, H_d), 4.81 (br.s, 6H, CH_2), 1.38 ppm (br.s, 18H, 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} , 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. McMurphy, 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. McMurphy, 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 ($\{\text{TiS}_6\}$ und $\{\text{TiO}_6\}$) nicht verwendbar.
- [18] Röntgenstrukturanalyse: Kristalle von $\text{Na}(\text{PNP})_3[\text{Ti}_2(\text{I})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ durch Eindiffundieren von Diethylether in eine Methanol-Lösung, $\text{C}_{167}\text{H}_{154}\text{N}_9\text{NaO}_{15}\text{P}_6\text{S}_6\text{Ti}_2$, $M_r = 3023.96$, roter Kristall, $0.10 \times 0.07 \times 0.04 \text{ mm}^3$, $P1$, $a = 13.594(3)$, $b = 17.190(4)$, $c = 18.900(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 66.722(4)$, $\beta = 79.188(4)$, $\gamma = 82.523(4)^\circ$, $V = 3977.6(15) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.262 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.306 \text{ mm}^{-1}$, 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 ($R_{\text{int}} = 0.0583$) und 13406 beobachtete ($I \geq 2\sigma(I)$) Intensitäten, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 123(2) \text{ K}$, $Z = 1$, $R = 0.0771$, $wR^2 = 0.1645$ (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. Könemann, 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.