

Bildung eines „meso-Helicats“ durch Selbstorganisation von drei Bis(brenzkatechinat)-Liganden und zwei Titan(IV)-Ionen**

Markus Albrecht* und Sirpa Kotila

Helicate sind doppel- bzw. tripelhelicale mehrkernige Koordinationsverbindungen, die spontan durch Selbstorganisation aus zwei oder drei mehrzähligen Liganden und mehreren Metall-Ionen gebildet werden. Wegen der Helicität handelt es sich um chirale Verbindungen^[1]. Als *meso*-Helicate werden demzufolge analoge mehrkernige Metallkomplexe bezeichnet, die jedoch zwei entgegengesetzt konfigurierte helical-chirale Bausteine enthalten und somit achiral sind. Es handelt sich topologisch betrachtet um Helices, die in ihrem Verlauf die Drehrichtung umkehren^[2].

Ein Oktaeder aus einem Metallzentrum und drei zweizähligen Liganden ist die einfachste helicale Einheit. Es kann zwei Konfigurationen (Δ oder Λ) einnehmen^[3]. Die dreifache Ver-

knüpfung von zwei solchen Oktaedern (Abb. 1) kann demzufolge zu drei Typen von Koordinationsverbindungen führen: zu den enantiomeren Δ,Δ - und Λ,Λ -Komplexen, das heißt den „traditionellen“ Helicaten, und der hierzu diastereomeren Δ,Λ -Form, dem einfachsten dreisträngigen *meso*-Helicat.

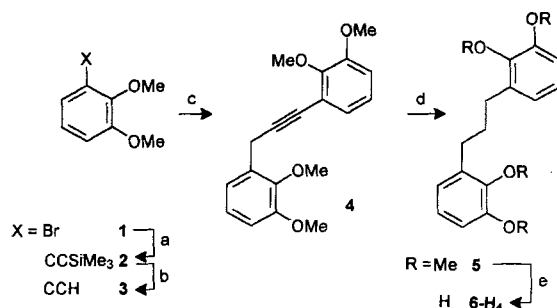
Die Koordinationschemie linearer mehrzähliger Stickstoffdonoren und weicher Metall-Ionen wird in jüngster Zeit intensiv bearbeitet. In Studien zur metallgesteuerten Selbstorganisation von Helicaten wurde unseres Wissens nur die Bildung doppel-^[1,4] und tripelhelicaler^[5] sowie doppelsträngiger nicht-helicaler Metallkomplexe beobachtet, die keine

helical-chiralen Einheiten enthalten^[6]. Das dreisträngige *meso*-Helicat ist ein in diesem Zusammenhang noch fehlendes Strukturmotiv.

Dies erweckte unser Interesse an der Etablierung einer Chemie, die auf Oligosauerstoffdonor-Liganden aufbaut und harte Metallzentren in Selbstorganisationsprozessen einsetzt^[7,8]. Die Verwendung von frühen Übergangsmetallen führt dabei zu neuen supramolekularen Aggregaten, die andere Eigenschaften als die „traditionellen“ Verbindungen zeigen sollten. Brenzkatechinat-Liganden erscheinen uns dabei als ideale zweizählige Chelateinheiten^[8]. Als Spacer zwischen den aromatischen Bausteinen dienen zunächst $(\text{CH}_2)_3$ -Gruppen. Weitere Arbeiten beschäftigen sich mit der Kombination von Sauerstoff- und Stickstoffdonor-Systemen, um sequenzierte Ligandenstränge zu erhalten, die zu mehrkernigen Metallkomplexen mit hohem Informationsgehalt führen^[9].

Abbildung 1b verdeutlicht schematisch die Orientierung der Liganden in dreisträngigen Helicaten und *meso*-Helicaten mit C_3 -Brücken zwischen den chelatisierenden Einheiten. In beiden Fällen verhalten sich die benzylichen Protonen (H°/H') diastereotop zueinander. Die zentrale Methyleinheit der C_3 -Brücke weist jedoch nur beim *meso*-Helicat diastereotopie Protonen ($\text{H}^*/\text{H}^\#$) auf. Im Fall des Helicats sind diese Protonen (H/H) enantiotop. Eine Strukturzuweisung in Lösung sollte leicht durch ^1H -NMR-Spektroskopie möglich sein.

Die Synthese des C_3 -verbrückten Bis(brenzkatechins) **6-H₄** gelingt ausgehend von 1-Brom-2,3-dimethoxybenzol **1**^[10] durch Palladium-katalysierte Stephens-Castro-Kupplung mit Trimethylsilylacetylen und anschließende Abspaltung der Silyl-Gruppe. Das terminale Alkin **3** wird im kritischen Schritt der Reaktionssequenz mit 2,3-Dimethoxybenzylbromid^[9] zu 1,3-Bis(2,3-dimethoxyphenyl)propin **4** gekuppelt. Katalytische Hydrierung der Dreifachbindung und Spaltung der Methylether des erhaltenen Bisveratrols **5** führen zu 3,3'-Propan-1,3-diylbis(1,2-benzoldiol) [1,3-Bis(2,3-dihydroxyphenyl)propan] **6-H₄** (Schema 1)^[11].



Schema 1. Synthese von **6-H₄**: a) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$, CuI, Piperidin, Trimethylsilylacetylen (70%); b) K_2CO_3 , Methanol (96%); c) $n\text{BuLi}$, 2,3-Dimethoxybenzylbromid (21%); d) H_2 , Pd/C (96%); e) BBr_3 (99%).

Abb. 1. Schematische Darstellung a) eines Helicats (hier: Δ,Δ -Form) und des entsprechenden *meso*-Helicats (Δ,Λ -Form) und b) eines zweikernigen, C_3 -verbrückten Helicats und *meso*-Helicats (nur einer der drei Ligandenstränge ist abgebildet).

[*] Dr. M. Albrecht

Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-Allee, D-76131 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/698529

Dr. S. Kotila

Organisch-chemisches Institut der Universität Münster

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Finnischen Akademie gefördert. Herrn Dr. H. Röttele wird für die Aufnahme der NMR-Spektren gedankt. Für die Hilfe bei der Röntgenstrukturanalyse wird Frau B. Wibbeling und Herrn Dr. R. Fröhlich gedankt.

Umsetzung von drei Äquivalenten **6-H₄** mit zwei Äquivalenten Titanoylbis(acetylacetonat) und zwei Äquivalenten Kalium- oder Natriumcarbonat als Base führt nach Aufarbeitung in quantitativer Ausbeute zu jeweils rot-orangen Metallkomple-

xen. Ihre hohe Löslichkeit in Methanol oder Wasser deutet bereits darauf hin, daß es sich nicht um unspezifische Koordinationspolymere, sondern um definierte, durch Selbstorganisation entstandene Verbindungen handelt. Die Zusammensetzung des Kaliumsalzes als $K_4[(6)_3Ti_2]$ kann durch Elementaranalyse, FAB(+)-Massenspektroskopie und Molekulargewichtsbestimmung in Lösung nachgewiesen werden^[11].

Setzt man drei Äquivalente **6-H₄** mit nur jeweils einem Äquivalent Titanoylbis(acetylacetonat) und Kaliumcarbonat um, so läßt sich im Rohproduktgemisch neben unumgesetztem Liganden **6-H₄** ebenfalls nur der in „positiver Kooperativität“^[11] gebildete zweikernige Metallkomplex $K_4[(6)_3Ti_2]$ nachweisen ($^1H/^{13}C$ -NMR).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von $K_4[(6)_3Ti_2]$ in $[D_4]$ Methanol (100 MHz) zeigt den Signalsatz eines aromatischen Systems bei $\delta = 159.2, 157.3, 127.3$ (3C), $120.5, 118.6$ und 110.8 (3CH) sowie zwei Methylen-signale bei $\delta = 34.1$ und 33.3 (doppelte Intensität). Der Komplex muß also eine der beiden Symmetrien – wie in Abbildung 1 gezeigt – aufweisen, in der alle sechs Brenzkatechinat-Einheiten magnetisch äquivalent sind. Die Diskriminierung zwischen den beiden möglichen Strukturen (Helicat versus *meso*-Helicat) gelingt durch 1H -NMR-Spektroskopie in $[D_4]$ Methanol (400 MHz). Man beobachtet bei 296 K die Signale der aromatischen Einheiten bei $\delta = 6.38$ (4H) und 6.23 (2H) sowie die der $(CH_2)_3$ -Brücken bei $\delta = 2.85$ und 2.18 (je 2H, diastereotop Benzylprotonen) und 2.15 und 1.57 (je 1H, diastereotop Protonen der zentralen Methyleinheit). Der Nachweis von zwei Sätzen diastereotoper Alkylprotonen zeigt eindeutig, daß der Komplex in Lösung zwei verschieden konfigurierte Metallzentren enthält (vgl. Abb. 1).

Vom entsprechenden Natriumsalz $Na_4[(6)_3Ti_2]$ konnte eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden^[12]. Aufgrund von Fehlordnung der Solvensmoleküle im Kristall (sechs DMF, fünf Wasser) wurde jedoch nur ein relativ hoher *R*-Wert (0.130) erreicht. Aussagen über die Struktur des Tetraanions und die Lage der Natrium-Ionen sind jedoch zweifelsfrei möglich.

Wie in Lösung liegt das $[(6)_3Ti_2]^{4-}$ -Ion auch im Festkörper als *meso*-Helicat vor. In Abbildung 2 kann man die beiden entgegengesetzt konfigurierten pseudo-oktaedrischen Titan(IV)-tris(brenzkatechinat)-Bausteine erkennen^[13]. Die beiden Kom-

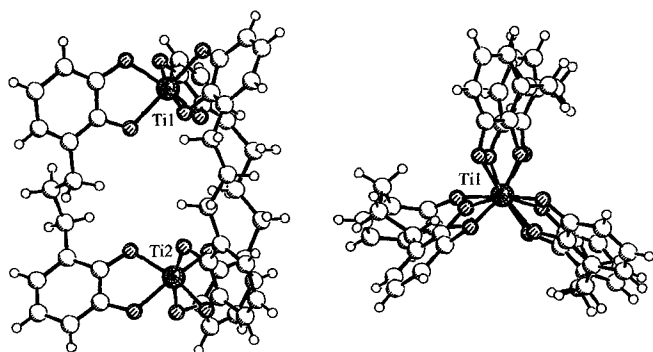


Abb. 2. SCHAKAL-Darstellung der Struktur des Tetraanions $[(6)_3Ti_2]^{4-}$ im Kristall; Seitenansicht (links) und Blick entlang der Ti-Ti-Achse (rechts).

plexseinheiten werden durch drei $(CH_2)_3$ -Brücken verknüpft. Grund für die ungewöhnliche *meso*-Helicat-Struktur dieses dreisträngigen zweikernigen Metallkomplexes ist eventuell die Länge des Spacers zwischen den Brenzkatechinat-Ligandeneinheiten. Die günstigste Konformation, die eine lineare Alkankette einnehmen kann, ist eine Zickzack-Struktur, wie sie bei zwei der

Brücken im Kristall beobachtet wird (die dritte weicht vermutlich auf Grund von Wechselwirkungen mit einem DMF-Molekül von dieser Konformation ab). Dies führt bei der C_3 -Kette zur Bevorzugung des hier beobachteten *meso*-Helicats. Demzufolge sollte eine gerade Zahl von Kettengliedern die Bildung von Helicaten begünstigen. Ob dies zutrifft, müssen zukünftige Studien zeigen.

Ungewöhnlich an der Struktur des Natriumsalzes sind die Positionen, die von den Kationen eingenommen werden. So ist nur Na4 als separiertes Ion in eine Solvensmatrix eingebettet (Abb. 3). Na1 und Na3 sind exohedral an die terminalen

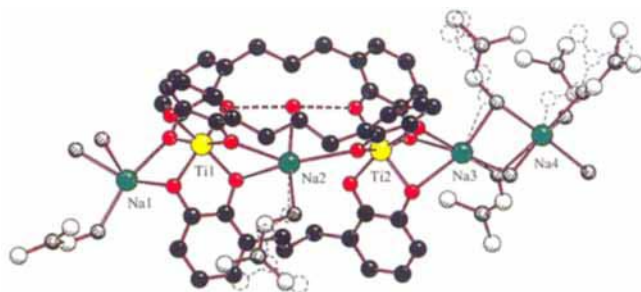


Abb. 3. SCHAKAL-Darstellung der Struktur der monomeren Einheit von $Na_4[(6)_3Ti_2] \cdot 6DMF \cdot 5H_2O$ im Kristall [12]. Schwarz: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, gelb: Titan, grün: Natrium. Aus Übersichtlichkeitsgründen sind H-Atome nicht abgebildet und Lösungsmittelmoleküle nicht farbig dargestellt; Fehlordnungen sind durch gestrichelte Linien angedeutet. Die rotbraunen gestrichelten Linien kennzeichnen Wasserstoffbrücken.

Sauerstofffunktionalitäten des *meso*-Helicat-Anions gebunden, wobei freie Valenzen der Kationen durch Lösungsmittelmoleküle abgesättigt werden. Na1, Na3 und Na4 werden jeweils verzerrt oktaedrisch von Liganden umgeben (Na-O 219(2)–268(3) pm). Die markanteste Position nimmt jedoch Na2 ein. Es ist endohedral in dem von den drei Liganden **6** und den beiden Titan(IV)-Ionen gebildeten Käfig gebunden. Wechselwirkungen treten hierbei mit drei Brenzkatechinat-Sauerstoffatomen, einem DMF-Molekül und einem Wassermolekül auf. Ein nächst weiter entferntes Sauerstoffatom hat einen Abstand von 340 pm. Das Wassermolekül befindet sich wie Na2 im Käfig und ist über Wasserstoffbrückenbindungen an zwei interne O-Atome eines der Liganden **6** gebunden (Abb. 3, die Wasserstoffbrücken sind durch unterbrochene Bindungen angedeutet; $O_{\text{Wasser}} \cdots O_{\text{Ligand}}$ 270(2) bzw. 277(2) pm). Na2 weist eine verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung auf. $Na_4[(6)_3Ti_2]$ ist somit ein weiteres Beispiel einer durch Selbstorganisation gebildeten supramolekularen Funktionseinheit, die selbst als Rezeptor (sowohl *exo*-, als auch *endo*-) für kleine Ionen dienen kann^[14]. Derzeit untersuchen wir diese Rezeptoreigenschaften des $[(6)_3Ti_2]^{4-}$ -Anions in Lösung.

Im Festkörper dimerisiert $Na_4[(6)_3Ti_2] \cdot 6DMF \cdot 5H_2O$ durch DMF-Verbrückung zwischen Na1 und Na1', so daß ein stäbchenförmiges C_1 -symmetrisches Übermolekül resultiert, das im Nanometer-Bereich dimensioniert ist (Länge: 4 nm) und eine angenähert lineare Sequenz von zwölf Metall-Ionen (vier Ti und acht Na) mit definiertem Abstand aufweist.

Abbildung 4 zeigt das Ergebnis der 1H -NMR-Untersuchung von $K_4[(6)_3Ti_2]$ in D_2O (400 MHz) bei variabler Temperatur. Bei Raumtemperatur entspricht das Spektrum dem in $[D_4]$ Methanol aufgenommenen. Erwärmt man die Probe im NMR-Gerät, so erkennt man eine Linienverbreiterung der Signale im Alkylbereich. Bei 356 K wird die Koaleszenz der zentralen Methylengruppen, bei 357 K die der benzyllischen Protonen erreicht ($\Delta G^\ddagger = 16.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Bei 367 K beobachtet

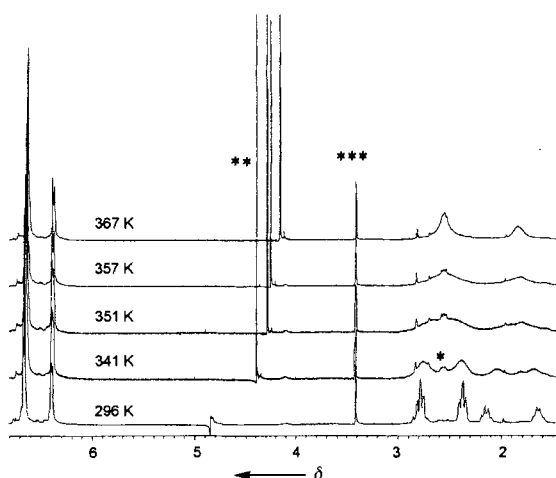


Abb. 4. ^1H -NMR-Spektren von $\text{K}_4[(6)_3\text{Ti}_2]$ bei unterschiedlichen Temperaturen in D_2O (*Verunreinigung, ** DOH, *** Methanol).

man zwei breite Multipletts bei $\delta = 2.50$ (4 H, Benzylprotonen) und 1.88 (2 H, zentrale Methyleninheit). Die Signale der aromatischen Protonen erfahren beim Erwärmen keine signifikanten Veränderungen. Der beobachtete Symmetrisierungsprozeß der diastereotopen Protonen ist auf die Inversion des *meso*-Helicats $[(6)_3\text{Ti}_2]^{4-}$ zurückzuführen. Hierbei kehrt sich die Chiralität um, die in dieser achiralen Verbindung latent vorhanden ist (A_1, A_2 wird zu A_1, A_2)^[11,5]. Die Nutzung der diastereotopen Protonen als stereochemische Sonde ermöglicht es hier, die Inversion der Konfiguration der beiden Titan(IV)-Zentren direkt zu beobachten.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß die Bildung linearer mehrkerniger Metallkomplexe durch metallgesteuerte Selbstorganisation nicht nur auf Stickstoffdonor-Liganden und weiche Metallzentren beschränkt ist. Die Verwendung des C_3 -verbundenen Bis(brenzkatechin)-Systems **6** und harter Titan(IV)-Ionen führt in einer hoch diastereoselektiven Reaktion zur kooperativen Bildung eines zweikernigen Metallkomplexes, der jedoch nicht als Helicat, sondern als *meso*-Helicat vorliegt. Er enthält zwei entgegengesetzt konfigurierte helicale Bausteine und weist somit ein bisher in der Helicat-Chemie fehlendes Strukturmotiv auf. Der Einbau solcher *meso*-Helicate in längere helicale Metallkomplexe kann zu Schaltstellen führen, an denen sich die Drehrichtung der Helix umkehrt. Dies ermöglicht eine Feinabstimmung der durch Selbstorganisation gebildeten supramolekularen Architekturen, die weitere supramolekulare Wechselwirkungen (zum Beispiel mit kleinen Gästen) eingehen können, und ist somit ein weiterer Schritt zu einer funktionierenden Nanotechnologie^[16].

Eingegangen am 9. Februar,
veränderte Fassung am 20. Juni 1995 [Z 7705]

Stichworte: Brenzkatechin · Komplexe mit Sauerstoffliganden · Selbstorganisation · Titanverbindungen

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 90; *ibid.* **1990**, *102*, 1347 bzw. **1990**, *29*, 1304; W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, C. Bolm, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1843; R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5394.
- [2] Die Terminologie „*meso*“ bezieht sich hier auf die entgegengesetzte Konfiguration zweier helicaler Bausteine und entspricht somit der Nomenklatur, die bereits frühzeitig für Verbindungen mit zwei Chiralitätszentren und einer Spiegelebene geprägt wurde (vgl. *meso*- und *rac*-Weinsäure).

- [3] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, **1974**, S. 621.
- [4] E. C. Constable, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10013, zit. Lit.; E. C. Constable, A. J. Edwards, P. R. Raithby, J. V. Walker, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1486; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1465; K. T. Potts, M. Keshavarz-K., F. S. Tham, H. D. Abruna, C. Arana, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4450. Beispiel mit Phosphor-donor-Liganden siehe A. L. Airey, G. F. Swiegers, A. C. Willis, S. B. Wild, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 695.
- [5] E. C. Constable, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1450, zit. Lit.; A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, *ibid.* **1991**, *103*, 1530 bzw. **1991**, *30*, 1490; G. Bernardinelli, C. Piguet, A. F. Williams, *ibid.* **1992**, *104*, 1626 bzw. **1992**, *31*, 1622; R. Krämer, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *ibid.* **1993**, *105*, 764 bzw. **1993**, *32*, 703; K. T. Potts, C. P. Horwitz, A. Fessak, M. Keshavarz-K., K. E. Nash, P. J. Toscano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10444; D. Zurita, P. Baret, J.-L. Pierre, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1143; C. Piguet, G. Hopfgartner, A. F. Williams, J.-C. G. Bünzli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 491.
- [6] S. Rüttimann, C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4230; A. Bilyk, M. M. Harding, P. Turner, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2783; C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-P. Kintzinger, P. Maltese, C. Pascard, J. Guilhem, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 931.
- [7] Seltene Beispiele von Helicaten mit Sauerstoffdonor-Liganden siehe R. C. Scarrow, D. L. White, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6540; J. Libman, Y. Tor, A. Shänzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5880; E. J. Corey, C. L. Cywin, M. C. Noe, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 69.
- [8] Chirale Amid-substituierte Bisbrenzkatechinat-Liganden wurden kürzlich zur Bildung zweikerniger Gallium(III)-Helicate verwendet: E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 996.
- [9] M. Albrecht, C. Riether, *Synlett* **1995**, 309.
- [10] R. V. Stevens, G. S. Bisacchi, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2393.
- [11] **6-H₄**: Schmp. 137 °C; ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_4]$ Methanol, 296 K): $\delta = 6.63$ (m, 2H), 6.60 (m, 4H), 2.65 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 4H), 1.88 (quin, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 2H); ^{13}C -NMR (100 MHz, Breitband, DEPT 90°/135°, $[\text{D}_4]$ Methanol, 296 K): $\delta = 145.7$ (C), 144.0 (C), 130.5 (C), 121.9 (CH), 120.2 (CH), 113.6 (CH), 31.2 (CH₂), 30.9 (CH₂, doppelte Intensität); MS (70 eV): m/z (%): 260 (90) [M^+], 124 (100) [$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2^+$]; hochauflösendes MS, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$: ber. 260.1049, gef. 260.1072. – $\text{K}_4[(6)_3\text{Ti}_2]$: Schmp. > 160 °C (Zers.); UV/VIS (Methanol): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 209$ (165000), 275 (38000), 372 nm (18000); FAB(+)–MS (Glycerin): $m/z = 1021$ [$\text{HK}_4[(6)_3\text{Ti}_2]^+$], 1059 [$\text{K}_4[(6)_3\text{Ti}_2]^+$]; $\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{K}_4\text{O}_{12}\text{Ti}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1147.1): ber. C 47.12, H 4.39, gef. C 47.07, H 4.13; Molekulargewichtsbestimmung von $\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{K}_4\text{O}_{12}\text{Ti}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Dampfdruck-osmose, H_2O): ber. 1147, gef. 1108. – $\text{Na}_4[(6)_3\text{Ti}_2]$: FAB(+)–MS (Glycerin): $m/z = 935$ [$\text{H}_2\text{Na}_3[(6)_3\text{Ti}_2]^+$], 957 [$\text{HNa}_4[(6)_3\text{Ti}_2]^+$], 980 [$\text{Na}_4[(6)_3\text{Ti}_2]^+$].
- [12] Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von $\text{Na}_4[(6)_3\text{Ti}_2] \cdot 6\text{DMF} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wurden durch langsame Diffusion von Ether in eine Lösung der Verbindung in DMF/Wasser (ca. 10:1) erhalten. $\text{C}_{63}\text{H}_{88}\text{N}_6\text{Na}_4\text{O}_{33}\text{Ti}_2$, $M = 1485.15$, rote Prismen ($0.90 \times 0.60 \times 0.25 \text{ mm}^3$), triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 1278.7(1)$, $b = 1363.8(1)$, $c = 2236.7(3) \text{ pm}$, $\alpha = 75.12(1)$, $\beta = 82.03(1)$, $\gamma = 78.65(1)^\circ$, $V = 3680 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $F(000) = 1560$, $T = -140^\circ\text{C}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.340 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 3.17 \text{ cm}^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur ($C_{\text{min/max}} = 0.965/0.999$), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$, ω - 2θ -Scan, 10089 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, 9605 unabhängige und 4105 beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$], 1021 verfeinerte Parameter, $R = 0.130$, $wR^2 = 0.341$, max. Resterlektronendichte 2.00 (-0.72) $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ in der Nähe der fehlgeordneten Solvatmoleküle. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst (SHELXS-86) und auf F^2 verfeinert (SHELXL-93), H-Atome wurden berechnet und mit einem Riding-Modell berücksichtigt, die H-Atome des Kristallwassers konnten nicht lokalisiert werden. Drei der sechs DMF-Moleküle sind fehlgeordnet, die Hauptorientierung ist jeweils zu 53% besetzt. Die fehlgeordneten DMF-Moleküle wurden mit geometrischen Restraints verfeinert, wobei ein nicht fehlgeordnetes DMF-Molekül als Modell benutzt wurde. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-401879 angefordert werden.
- [13] Struktur von einkernigem $[(\text{Brenzkatechinat})_3\text{Ti}]^{2-}$ siehe B. A. Borgias, S. R. Cooper, Y. B. Koh, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1009.
- [14] R. W. Saalfrank, R. Burak, A. Breit, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub, M. Porsch, E. Bill, M. Muther, A. X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1621; E. Graf, M. W. Hosseini, R. Ruppert, N. Kyritsakas, A. De Cian, J. Fischer, C. Estournès, F. Taulelle, *ibid.* **1995**, *107*, 1204 bzw. **1995**, *34*, 1115.
- [15] Versuche, die Inversion von Helicaten zu beobachten, wurden bereits beschrieben: J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565; D. E. Fenton, R. W. Matthews, M. McPartlin, B. P. Murphy, I. J. Scowen, P. A. Tasker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1391.
- [16] K. E. Drexler, *Engines of Creation*, 2. Aufl., Anchor Books, New York, **1990**.