

Um die nahezu vollständige *endo/exo*- und die sehr hohe Selektivität bei den 1,3-Dipolaren Cycloadditionen des α,β -ungesättigten Prolinbenzylesteramids **3** mit den metallierten Azomethin-Yliden **2** zu erklären, nehmen wir an, daß bevorzugt die hochgeordneten *endo*-Übergangszustände **A** und **B** durchlaufen werden (Abb. 1). In beiden wird das Lithium-Kation

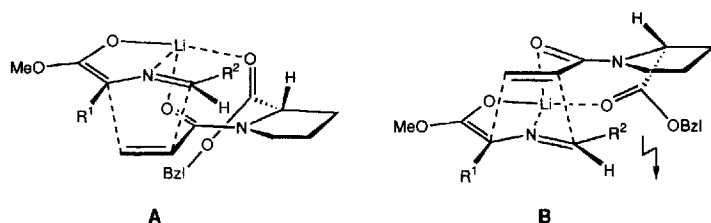


Abb. 1. Mögliche Übergangszustände zur Erklärung der Stereoselektion bei den 1,3-Dipolaren Cycloadditionen zwischen *N*-Acryloyl-(*S*)-prolinbenzylester und Azomethin-Yliden.

sowohl durch das Azomethin-Ylid als auch durch das Dipolarophil komplexiert, so daß eine kompakte und effiziente Anordnung der Reaktionspartner resultiert. Bei einer *exo*-Orientierung des 1,3-Dipols wäre diese Chelatisierung nicht möglich. Um eine Komplexierung des Lithiums durch die Amid- und die Ester-carbonylgruppe des Dipolarophils zu ermöglichen, muß das Acrylamid die vorgeschlagene *cis-anti*-Konformation annehmen^[6], denn in der zugehörigen *cis-syn*-Konformation, in der die Dipole der Carbonylgruppen aus elektrostatischen Gründen antiparallel und damit günstiger angeordnet wären, könnte die Ester-carbonylgruppe nicht zusätzlich zur Koordinierung des Kations herangezogen werden. Von den beiden *endo*-Übergangszuständen ist **A** der energetisch günstigere, denn in **B** liegt der Rest R² des Dipols in räumlicher Nähe der COOBzl-Gruppe des Prolinbenzylesters, während es in **A** lediglich zu Wechselwirkungen mit dem sterisch anspruchslosen α -Wasserstoffatom des Prolins kommt.

Eingegangen am 21. Oktober 1993 [Z 6437]

- [1] Übersicht: W. J. Lown in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: A. Padwa), Wiley, New York, 1984. Siehe auch ausführliche Zitate in Lit. [5c].
- [2] Übersichten: G. W. Fleet, *Top. Med. Chem.* 1988, 65, 149; b) R. T. Schwarz, R. Datema, *Trends Biochem. Sci.* 1984, 32. Für neuere Arbeiten siehe: V. Wehner, V. Jäger, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1180; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1169, zit. Lit.
- [3] Siehe beispielsweise R. J. Bridges, F. E. Lovering, J. M. Humphrey, M. S. Stanley, T. N. Blakely, M. F. Cristofaro, A. R. Chamberlin, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1993, 3, 115, zit. Lit.
- [4] Siehe beispielsweise a) G. A. Kraus, J. A. Nagy, *Tetrahedron* 1985, 41, 3537; b) P. DeShong, D. A. Kell, *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 3979; c) C.-L. Wang, W. C. Ripka, P. N. Confalone, *ibid.* 1984, 25, 4613; d) P. N. Confalone, R. A. Earl, *ibid.* 1986, 27, 2695; e) P. Garner, W. B. Ho, H. Shin, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 2767, zit. Lit.; d) S. Takano, K. Samizu, K. Ogasawara, *Chem. Lett.* 1990, 1239.
- [5] Chirale Hilfsgruppe im 1,3-Dipol: P. Deprez, J. Royer, H.-P. Husson, *Tetrahedron: Asymmetry* 1991, 2, 1189; A. S. Anslow, L. M. Harwood, H. Philips, D. Watkin, L. F. Wong, *ibid.* 1991, 2, 1343; R. M. Williams, W. Zhai, D. J. Aldous, S. C. Aldous, *J. Org. Chem.* 1992, 57, 6527. Chirale Hilfsgruppe im Dipolarophil: P. Garner, W. B. Ho, *ibid.* 1990, 55, 3973; S. Kanemasa, T. Hayashi, J. Tanaka, H. Yamamoto, T. Sakurai, *ibid.* 1991, 56, 4473; D. A. Barr, M. J. Dorrity, R. Grigg, J. F. Malone, J. Montgomery, S. Rajviroongit, P. Stevenson, *Tetrahedron Lett.* 1990, 31, 6569; T. Coulter, R. Grigg, J. F. Malone, V. Sridharan, *ibid.* 1991, 32, 5417; A. H. Fray, A. I. Meyers, *ibid.* 1992, 33, 3575.
- [6] Verwendung von Prolinbenzylester als chirale Hilfsgruppe in Carbo-Diels-Alder-Reaktionen: H. Waldmann, *J. Org. Chem.* 1988, 53, 6133; *Liebigs Ann. Chem.* 1990, 671; in 1,3-Dipolaren Cycloadditionen mit Nitriloxiden: H. Waldmann, *ibid.* 1990, 1013; in radikalischen Additionen an Carbonylgruppen: H. Waldmann, *Synlett* 1990, 627; *Liebigs Ann. Chem.* 1991, 1317. Übersichten zur Verwendung von Aminosäureestern als chiralen Hilfsgruppen: H. Waldmann,

M. Braun, *Gazz. Chim. Ital.* 1991, 121, 277; H. Waldmann, *Kontakte* 1993 (1), 58; *ibid.* 1993 (2), 34.

- [7] a) H. Takashi, H. Omatsu, *Chem. Pharm. Bull.* 1978, 26, 466; b) G. Grundke, W. Keese, M. Rippler, *Synthesis* 1987, 12, 1115.
- [8] K. Amornraksa, D. Barr, G. Donegan, R. Grigg, P. Ratananukul, V. Sridharan, *Tetrahedron* 1989, 45, 4649, zit. Lit.
- [9] D. A. Barr, R. Grigg, H. Q. Nimal Gunaratne, J. Kemp, P. McMeekin, V. Sridharan, *Tetrahedron* 1988, 44, 557, zit. Lit.
- [10] Kristalldaten: C₃₁H₃₂N₂O₅ kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe P2₁/m (Nr. 11), mit $a = 8.473(5)$, $b = 17.736(3)$, $c = 8.927(2)$ Å, $Z = 2$, $\beta = 95.32(1)^\circ$. Es wurden 2807 Reflexe gemessen (Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD-4, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator), davon 2717 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$. Die Strukturaufklärung erfolgte mittels direkter Methoden (SHELX-76 und SHELXL-93), $R = 0.0547$, $R_w = 0.0838$, $w = 1/\sigma^2(F) + 0.0001 F^2$. Alle C, N, und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome befinden sich auf berechneten Lagen mit jeweils gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren für CH, CH₂, CH₃ und Phenyl-H. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshaven, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58112 angefordert werden.

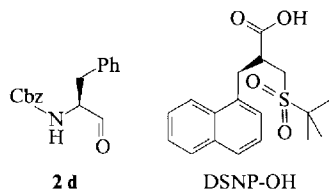
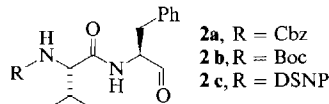
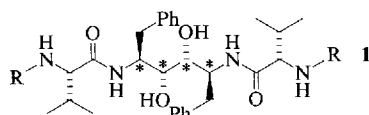
Vanadium(II)- und Niob(III)-induzierte, diastereoselektive Pinakol-Kupplung homochiraler Peptidaldehyde zu C₂-symmetrischen HIV-Protease-Inhibitoren

Bernhard Kammermeier*, Gerhard Beck, Detlev Jacobi und Heiner Jendralla*

1993 haben sich fünfzehn europäische und amerikanische Pharmafirmen entschlossen, auf dem Gebiet der medikamentösen AIDS-Bekämpfung zu kooperieren^[1]. Hierbei sind die synthetischen Ansatzpunkte für prinzipielle chemotherapeutische Eingriffsmöglichkeiten in den komplexen viralen Vermehrungszyklus des „Human Immunodeficiency Virus“ (HIV) ebenso vielfältig wie problembehaftet. Sie reichen von der Blockade der viralen gp120-Oberflächenstruktur über die Inhibierung des virusspezifischen Enzyms Reverse Transkriptase (RT) bis zur Hemmung der HIV-Protease, einer 1989 strukturell aufgeklärten Aspartylprotease, die für die Ausreifung infektiöser Viruspartikel essentiell ist^[2]. Insbesondere die Inhibition der C₂-symmetrischen HIV-Protease durch Verbindungen des Strukturtyps **1** (siehe Schema 1)^[3] hat sich als vielversprechendstes therapeutisches Ziel herauskristallisiert. Dies hat im wesentlichen zwei Gründe: Zum einen sind die Proteasen des Wirtorganismus nicht in der Lage, die proteolytischen Aufgaben einer inhibierten HIV-Protease zu übernehmen, und zum anderen zählt die Klasse der Aspartylproteasen, der beispielsweise auch Renin und Pepsin angehören, zu den mechanistisch gut charakterisierten proteolytischen Enzymen.

C₂-symmetrische Inhibitoren wurden erstmals 1990 von Kempf und Erickson et al. synthetisiert und auf ihre biologische Aktivität hin untersucht^[4]. Ein entscheidendes Problem beim Aufbau dieser Aminodiole ist der stereoselektive Zugang zum wirksamsten Diastereomerentyp **1**^[5]. Wegen der Molekülsymmetrie zeichnet sich eine Synthese aus den „Molekülhälften“ **2** (Schema 1) durch besonders geringe Stufenzahl aus. Die gängigen reduktiven Dimerisierungen führen hier aber nicht zum

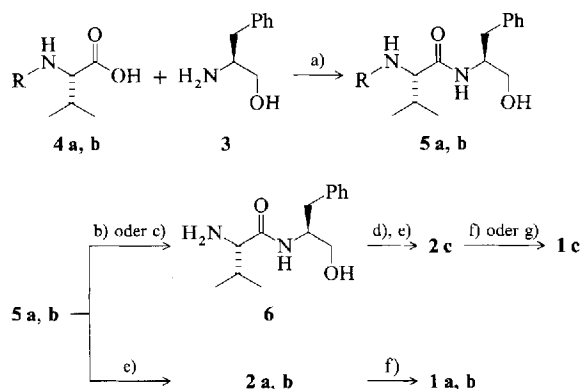
[*] Dr. B. Kammermeier, Priv.-Doz. Dr. H. Jendralla, Dr. G. Beck
Pharma-Forschung der Hoechst AG
Postfach 800320, D-65926 Frankfurt am Main
Telefax: Int. + 69/331-369
Dr. D. Jacobi
Landes-Entwicklungsgesellschaft, D-70182 Stuttgart



Schema 1. HIV-Protease-Inhibitoren **1** und „halbe“ Vorläufermoleküle **2**. Cbz: Benzyl-oxy-carbonyl, Boc: *tert*-Butyloxycarbonyl.

kennzeichneten Stereozentren. Nach Pedersen und Konradi gelingt die Pinakolkupplung des Aminoaldehyds **2d** zu **1d** mit $[V_2Cl_3(thf)_6]_2[Zn_2Cl_6]$ in 76% Ausbeute^[7]; wir konnten nun mit einem in situ erzeugten Katalysator homochirale Peptidaldehyde bis zur Größe der formal als Tripeptidaldehyd anzusehenden Verbindung **2c** kuppeln und diese zum vicinalen Amino-diol **1c** dimerisieren. Diese Umsetzungen sind auch im Kilogramm-Maßstab durchführbar^[8].

Der Syntheseweg (Schema 2) startet, ausgehend von (*S*)-Phenylalaninol **3** und *N*-terminal geschütztem (*S*)-Valin **4** mit einer Phosphonsäureanhydrid-induzierten Peptidkupplung und führt in mindestens 94% Ausbeute zu den geschützten Dipeptidanaloga **5**. Diese können unter den Bedingungen der Swern-Oxida-



Schema 2. Diastereoselektive Synthese C_2 -symmetrischer HIV-Protease-Inhibitoren (R siehe Schema 1): a) *n*-Propylphosphonsäureanhydrid, NEt_3 , EtOAc, Raumtemperatur (RT), 94%; b) HCl-Gas, MeOH, RT, 92%; c) MeOH/HCl (pH 6), H_2 , Pd/C, RT, 94%; d) Dicyclohexylcarbodiimid, Hydroxybenzotriazol, DSNP-OH, RT, 75%; e) $(COCl)_2$, Dimethylsulfoxid (DMSO), NEt_3 , CH_2Cl_2 , $-60^\circ C$, 72–89%; f) VCl_3 , Zn, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, THF, Rückfluß, 62–72%; g) $[NbCl_5(dme)]$, THF, Rückfluß, 40%.

tion direkt zu den Aldehyden **2a** und **2b** umgesetzt werden (72 bis 89% Ausbeute). **5** kann aber auch, abhängig von der verwendeten Aminoschutzgruppe, durch Hydrogenolyse oder durch Protonierung am N-Terminus entschützt werden (>92% Ausbeute). Das freie Amin **6** wird nun entweder mit einer weiteren Aminosäureeinheit oder einer anderen Carbonsäure, wie etwa DSNP-OH (Schema 1)^[9a] über deren Aktivester^[9] zum

Ziel; sowohl Titan(III)-katalysierte McMurry-Kupplungen^[6] als auch Samarium(II)-induzierte Dimerisierungen^[3] liefern nur schwer trennbare Diastereomeregemische.

Wir berichten hier über Vanadium- und Niob-induzierte Kupplungen homochiraler Peptidaldehyde, die in hohen Ausbeuten und diastereoselektiv zu Inhibitoren des Typs **1** aus leicht zugänglichen Verbindungen des Typs **2** führen. Die Dimerisierung verläuft dabei unter gleichzeitiger Kontrolle über alle vier in **1** ge-

entsprechenden, formal als Tripeptidaldehyd anzusehenden Alkohol verknüpft (75% Ausbeute). Dieser wird einer für den Kilogramm-Maßstab optimierten Swern-Oxidation unterzogen, wonach der Peptidaldehyd **2c** diastereomerenrein in 72% Ausbeute in der (*S,S,S*)-Form anfällt. Im Schlüsselschritt der Reaktionssequenz werden die Peptidaldehyde **2** mit einem Vanadiumkomplex reduktiv dimerisiert (55–76% Ausbeute). Das hierzu verwendete Verfahren unterscheidet sich in einigen Punkten wesentlich von der bekannten Vorgehensweise bei Aminoaldehyden. Da der Katalysator in situ erzeugt wird, kann zum einen auf die Isolierung sauerstoffempfindlicher Komplexe wie $[VCl_3(thf)_3]$ ^[10] und zum anderen auf einen Wechsel zu chlorierten Lösungsmitteln verzichtet werden.

Für die Dimerisierung wird VCl_3 in THF fünf Stunden unter Rückfluß erhitzt, anschließend mit 0.5 Äquivalenten Zinkstaub, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon als Komplexbildner und mit Aldehyd **2c** versetzt, eine weitere Stunde unter Rückfluß erhitzt und wäbrig aufgearbeitet. Dieses Eintopfverfahren liefert das Diol **1c** der erwünschten Konfiguration mit guter Diastereoselektivität^[11] in 65% Ausbeute und ist im Kilogramm-Maßstab anwendbar^[5]. Aus der von **2d**^[7] zu **2c** zunehmenden Größe der reduktiv zu dimerisierenden Aldehydbausteine ist ersichtlich, daß die Aminoschutzgruppen in **2a** und **2b** auch durch weitere Aminosäureeinheiten und/oder „kettenverlängernde“ Carbonsäuren ersetzt werden können. Der Reaktionsverlauf legt keine grundsätzliche Beschränkung der zu dimerisierenden Aldehyde auf C_3 -Bausteine nahe. Offensichtlich wirken die Amideinheiten im Übergangszustand auf den zweikernigen Vanadium(II)-Komplex als gut chelatisierende Gruppen^[7].

Bemerkenswerterweise konnte **2c** im Gramm-Maßstab auch mit dem von Petersen et al.^[12] für die reduktive Kopplung von Iminen mit Aldehyden eingeführten Niob(III)-Komplex $[NbCl_3(dme)]$ (*dme* = Dimethoxyethan) zu **1c** umgesetzt werden. Der Dimerisierungskatalysator wird hier vor der Kupplungsreaktion frisch hergestellt. Dazu wird $NbCl_5$ bei $-78^\circ C$ in eine Lösung aus Bu_3SnH in *dme* eingetragen und der gebildete ziegelrote Niederschlag unter Inertgas abgesaugt. **2c** wird dann mit äquimolaren Mengen des frisch bereiteten Niob-Katalysators in THF unter Rückfluß erhitzt. Damit ist – trotz der geringen Dimerisierungsausbeute von nur knapp 40% **1c** – erstmals eine Kupplung homochiraler Peptidaldehyde mit diesem Niob-Katalysator geglückt, die zudem mit hoher Diastereoselektivität verläuft^[13, 14].

Diese Ergebnisse zeigen, daß der Einsatzbereich beider Dimerisierungsreagentien sowohl im Hinblick auf die Ansatzgröße als auch auf die Größe der Substrate und deren funktionellen Gruppen variabel ist. Beide Katalysatortypen lassen sich einfach herstellen, und zumindest der Vanadiumkomplex kann auch in situ erzeugt werden. Die größere Selektivität dieser Reduktionsmittel für aktivierte Aldehydfunktionen hat schließlich noch den Vorteil, daß die Dimerisierungen auch dann durchgeführt werden können, wenn die entsprechenden Verbindungen weitere funktionelle Gruppen wie Amid- und Sulfoneinheiten aufweisen.

Experimentelles

1c: 678 g VCl_3 (4.3 mol) werden in 24 L wasserfreiem THF 5 h unter N_2 unter Rückfluß erhitzt und das Gemisch anschließend portionsweise mit 160 g Zinkpulver (2.4 mol), 1.6 L 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon und 1.2 kg **2c** (2.1 mol) in 6 L THF versetzt. Die Mischung wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 19 L 10proz. wäßriger Zitronensäurelösung und 18 L Essigester verdünnt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wird erst aus Ethanol und dann aus Essigester umkristallisiert und liefert 720 g **1c** als farblose Kristalle; Schmp. $189^\circ C$ [14].

Eingegangen am 25. Oktober 1993 [Z 6445]

- [1] „Firms units for Aids cure“, *Chem. Br.* **1993**, 29, 465.
 [2] a) A. G. Tomasselli, W. J. Howe, A. Wlodawer, R. L. Heinrichson, *Chim. Oggi* **1991** (May), 6–27; b) D. W. Norbeck, D. J. Kempf, *Annu. Rep. Med. Chem.* **1991**, 26, 141; c) D. Häbich, *Chem. Unserer Zeit* **1991**, 25, 295.
 [3] a) K. H. Budt, A. Peyman (Hoechst AG), EP-A 0435059, **1990**; *Chem. Abstr.* **1991**, 115, P163862u; b) D. Enders, U. Jegelka, B. Dücker, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 423; c) K.-H. Budt, J. Knolle, C. Meichsner, D. Ruppert, B. Stowasser, I. Winkler, A. Paessens, J. Hansen (Hoechst AG), EP-A 0428849, **1990**; *Chem. Abstr.* **1992**, 116, P214912m; c) K.-H. Budt, J. Hansen, J. Knolle, C. Meichsner, A. Paessens, D. Ruppert, *Abstr. Pap. IXth Int. Conf. on AIDS-IVth World Congress*, Berlin, June 7–11, **1993**, PO-A25-0613.
 [4] J. Erickson, D. J. Neidhart, J. VanDrie, D. J. Kempf, X. C. Wang, D. W. Norbeck, J. J. Plattner, J. W. Rittenhouse, M. Turon, N. Wideburg, W. E. Kohlbrenner, R. Simmer, R. Helfrich, D. A. Paul, M. Knigge, *Science* **1990**, 249, 527.
 [5] Zur Aktivitätsabstufung (*S,R,R,S*) > (*S,S,S,S*) siehe Lit. [3] und A. Peyman, K.-H. Budt, J. Spanig, D. Ruppert, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1720.
 [6] D. J. Kempf, D. W. Norbeck, L. M. Codacovi, X. C. Wang, W. E. Kohlbrenner, N. E. Wideburg, D. A. Paul, M. Knigge, S. Vasavanonda, A. Craig-Kennard, A. Saldivar, W. Rosenbrock, J. J. Clement, J. J. Plattner, J. Erickson, *J. Med. Chem.* **1990**, 33, 2687.
 [7] A. W. Konradi, S. F. Pedersen, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 28.
 [8] D. Jacobi, H. Jendralla, B. Kammermeier (Hoechst AG), EP-A 0503561, **1992**.
 [9] a) G. Beck, H. Jendralla, B. Kammermeier, *Tetrahedron*, eingereicht; b) zur Kupplung aktivierter Aminosäuren mit Aminoalkoholen und anschließender Swern-Oxidation siehe auch: M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1626.
 [10] L. E. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 135.
 [11] Bezogen auf die vier Stereozentren des neu gebildeten Hexangrundgerüsts wurden für die Rohproduktmischungen bei der Synthese von **1a**, **1b** und **1c** die folgenden Diastereomerenverhältnisse gemessen: **1a**: *SRRS*:*SSSS* = 5.5:1; **1b**: *SRRS*:*SSSS* = 6.5:1; **1c**: *SRRS*:*SSSS* = 8.7:1.
 [12] E. J. Roskamp, S. F. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6551.
 [13] D. Jacobi, H. Jendralla, B. Kammermeier (Hoechst AG), EP-A 0541946, **1992**.
 [14] Die spektroskopischen Daten aller neuen Verbindungen sind mit den vorgeschlagenen Strukturen in Einklang; ausführliche Versuchsvorschriften sowie weitere spektroskopische und chromatographische Daten der neuen Verbindungen sind Lit. [8] und [13] zu entnehmen.

Tetrakis(hypersilyl)dithallium(*Tl–Tl*) – eine Verbindung des zweiwertigen Thalliums**

Sonja Henkel, Karl Wilhelm Klinkhammer* und Wolfgang Schwarz

Während Molekülverbindungen mit zweiwertigem Bor in Form von Diboranen(4) schon seit langer Zeit bekannt sind, gelang Uhl et al. erstmals vor wenigen Jahren die Darstellung und zweifelsfreie Charakterisierung elementhomologer Dialuminium-, Digallium- und Diindiumverbindungen^[1]. Lediglich vom schwersten Element der dritten Hauptgruppe, dem Thallium, kennt man bislang keine analogen Verbindungen^[2]. Wir berichten hier über die Synthese und strukturelle Charakterisierung einer solchen Dithalliumverbindung.

Organothallium(I)-Verbindungen mit σ -gebundenen Substituenten und entsprechende Derivate mit Tl-Si-Bindung konnten bislang nicht synthetisiert werden^[3], dagegen gelingt die Darstellung verwandter Verbindungen des dreiwertigen Thalliums beispielsweise aus Bis(triorganylsilyl)quecksilber-Derivaten und Trimethylthallium^[4].

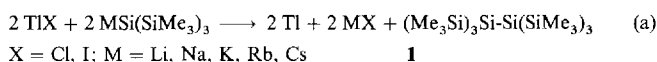
[*] Dr. K. W. Klinkhammer, Dr. W. Schwarz
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Pfaffenwaldring 55, D-70550 Stuttgart
 Telefax: Int. +711/685-4241

S. Henkel
 Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

[**] Zur Bezeichnung „Hypersilyl“ siehe Lit. [5].

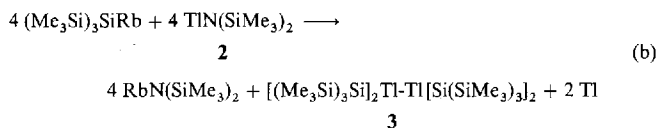
Ein naheliegender Weg zu kinetisch stabilisierten, silylsubstituierten Thallium(I)-Verbindungen bestünde in der Reaktion von Thallium(I)-halogeniden mit Metallderivaten eines sterisch sehr anspruchsvollen Silans.

Entsprechende Versuche mit Alkalimetallderivaten von Tris(trimethylsilyl)silan („Hypersilan“)^[5] führten jedoch nicht zu einer Verbindung mit Tl-Si-Bindung, sondern analog den entsprechenden Umsetzungen mit Blei(II)-halogeniden zum Silan **1** und elementarem Thallium [Gl. (a)]^[6].



Setzt man jedoch anstelle eines Thallium(I)-halogenids das aus Thallium(I)-chlorid und $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Toluol leicht zugängliche, in Kohlenwasserstoffen lösliche Thallium(I)-bis(trimethylsilyl)amid **2** ein, so fällt zunächst kein Metall aus, sondern es entsteht eine klare, blutrote Lösung.

Das erwartete Thallium(I)-Derivat läßt sich jedoch bislang weder isolieren noch spektroskopisch nachweisen, und schon nach wenigen Minuten bildet sich auch hier, jedoch ohne Entfärbung der Lösung, elementares Thallium [Gl. (b)]^[3]. Eine



fraktionierende Kristallisation aus *n*-Pentan liefert neben dem farblosen, schwerlöslichen Rubidiumbis(trimethylsilyl)amid dunkelrote, plättchenförmige Kristalle von Tetrakis(hypersilyl)dithallium(*Tl–Tl*) **3**.

Die Thallium(II)-Verbindung **3** löst sich gut in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, jedoch nur mäßig in polaren Solventien wie Diethylether oder Acetonitril. Beim Lagern der Lösungen beobachtet man temperaturabhängig eine schon nach einigen Minuten (+20 °C) bis Stunden (–60 °C) einsetzende und unter stetiger Aufhellung fortschreitende erneute Abscheidung von Thallium. Außerdem kann parallel gebildetes Silan **1** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Aufgrund der Zersetzlichkeit von **3** in Lösung konnte dieses bislang spektroskopisch nicht zufriedenstellend charakterisiert werden. Darüber hinaus finden sich in den NMR-Spektren Hinweise auf dynamische Prozesse, die wir zur Zeit näher untersuchen. Bei der Zersetzung der Verbindung scheinen erstaunlicherweise keine längerlebigen Radikale beteiligt zu sein, denn die Lösung in *n*-Pentan ist, selbst nach Bestrahlung mit kurzwelligem UV-Licht, ESR-inaktiv.

Raman-Spektren der Verbindung **3** konnten ausschließlich an konzentrierten *n*-Pentan-Lösungen erhalten werden und auch hier nur unter ständigem Drehen des Probenröhrchens, da sich die kristalline Verbindung im Laserlicht sehr schnell unter Abscheidung von Thallium und Bildung eines farblosen Materials zersetzt. Man findet neben einigen intensitätsschwachen Banden eine sehr intensive Absorption bei 78 cm^{–1}, die wir der Tl-Tl-Streckschwingung zuordnen. Dementsprechend weist auch das IR-Spektrum in diesem Bereich, bei etwa 82 cm^{–1}, eine mittelstarke, breite Absorptionsbande auf. Da sich die Dithalliumverbindung **3** in kristallinem Zustand ohne sichtbare Zersetzung (auch an Luft!) einige Zeit handhaben läßt, konnte sie röntgenographisch untersucht werden (Abb. 1)^[7]. Zentrales Strukturelement der Verbindung ist eine Hantel aus zwei trigonal-planar koordinierten Thalliumatomen. Der Winkel zwischen den beiden, durch je ein Thalliumatom und die jeweils