

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### REDUKTION VON CARBEN-ADDUKTEN DES KOHLENSTOFFDISULFIDS: EIN NEUER WEG ZU ELEKTRONENREICHEN 1,1-DITHIOLATEN<sup>[1]</sup>

Norbert Kuhn<sup>a</sup>; Gerd Weyers<sup>a</sup>; Stefan Dümmling<sup>b</sup>; Bend Speiser<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Tübingen, Deutschland <sup>b</sup> Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Tübingen, Deutschland

**To cite this Article** Kuhn, Norbert , Weyers, Gerd , Dümmling, Stefan and Speiser, Bend(1997) 'REDUKTION VON CARBEN-ADDUKTEN DES KOHLENSTOFFDISULFIDS: EIN NEUER WEG ZU ELEKTRONENREICHEN 1,1-DITHIOLATEN<sup>[1]</sup>', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 128: 1, 45 — 62

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509708031563

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509708031563>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## REDUKTION VON CARBEN-ADDUKTEN DES KOHLENSTOFFDISULFIDS: EIN NEUER WEG ZU ELEKTRONENREICHEN 1,1- DITHIOLATEN<sup>[1]\*</sup>

NORBERT KUHN<sup>a†</sup>, GERD WEYERS<sup>a</sup>, STEFAN DÜMMLING<sup>b</sup> and  
BERND SPEISER<sup>b†</sup>

<sup>a</sup>Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,  
D-72076 Tübingen, Deutschland; <sup>b</sup>Institut für Organische Chemie der Universität  
Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen, Deutschland

(Received 4 April 1997; In final form 6 May 1997)

The carbene adducts **5a,b** react with two equivalents of potassium to form the 1,1-dithiolate salts **6a,b** which are converted into the olefins **7a,b** on treatment with iodomethane. On further reaction with excess iodomethane the imidazolium salts **8a,b** are obtained. **7b** reacts with iodine to form the cationic dithiocarboxylic ester **9b**. Electrochemical reduction of **5b** (as investigated by cyclic voltammetry and chronocoulometry) proceeds through a stepwise ECEC reaction mechanism to a dianion which undergoes a follow-up reaction. The rather negative values of redox potentials ( $E^0_1 = -2.51$  V,  $E^0_2 = -2.43$  V vs. ferrocene) confirm the influence of the  $\pi$ -electron distribution.

**Keywords:** Imidazoles; 1,1-dithiolates; sulfur compounds; cyclic voltammetry; chronocoulometry

### EINLEITUNG

Dianionische 1,1-Dithiolate<sup>[2]</sup> werden durch  $\pi$ -Akzeptorsubstituenten stabilisiert, wie sich am Beispiel des Cyclopentadien-Derivats **1** anschaulich belegen läßt.<sup>[3]</sup> In früheren Arbeiten konnten wir zeigen, daß die Einbindung des olefinischen Kohlenstoffatoms in ein Imidazol-Gerüst im Falle des 2-Methylenimidazolins **2** durch Übernahme der positiven Formalladung seitens des heterozyklischen Rings zu einer Ylid-artigen Bindungssituation führt.<sup>[4]</sup> Ein ähnlicher Befund

\*Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Michael Hanack zum 65. Geburtstag gewidmet

†Corresponding authors.

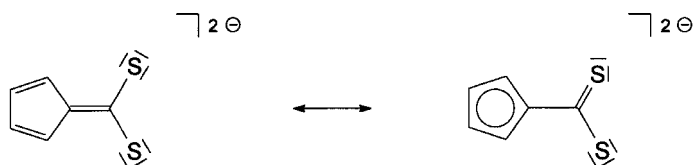
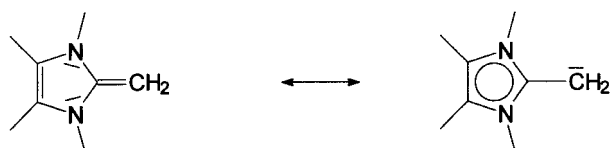
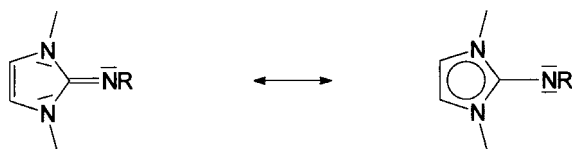
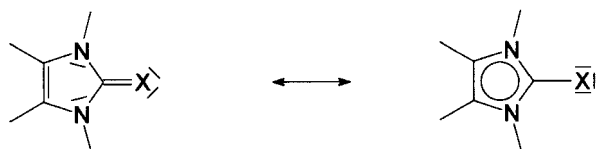
wurde in 2-Iminoimidazolinen **3**<sup>[1,5]</sup> und 2-Chalkogenoimidazolinen **4**<sup>[6]</sup> (X = S, Se, Te) beobachtet. Die "Umpolung" des 1,1-Dithiolats, d.h. die Verschiebung der negativen Ladungsdichte in Richtung auf das CS<sub>2</sub>-Fragment, eröffnet der Koordinationschemie eine reizvolle Perspektive. Wir haben uns deshalb um den Aufbau entsprechender 1,1-Dithiolate bemüht und berichten nachfolgend über unsere Ergebnisse. Die strukturanalytische Charakterisierung eines 2-Imidazolin-1,1-dithiolats ist Gegenstand einer vorläufigen Mitteilung.<sup>[7]</sup>

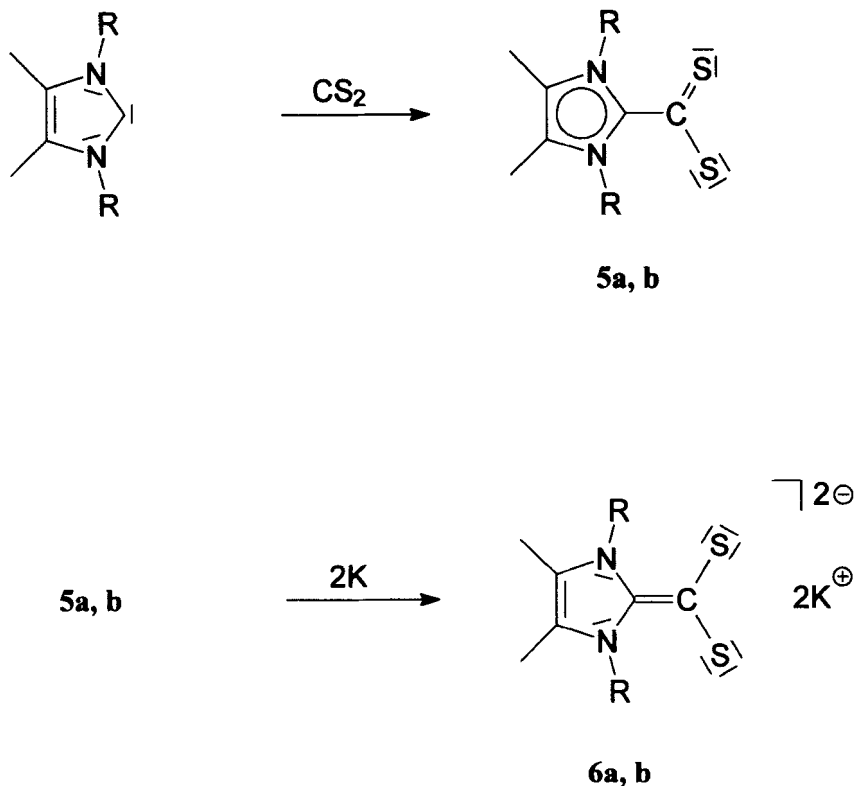
## SYNTHESE VON KALIUM-2-(TETRAALKYLMIDAZOLIN)-1,1-DITHIOLATEN

In Zusammenhang mit Untersuchungen zum Reaktionsverhalten nucleophiler Carbene<sup>[8]</sup> haben wir bei der Umsetzung von Imidazol-2-ylidenen<sup>[9]</sup> mit CS<sub>2</sub> die Carben-Addukte **5** erhalten.<sup>[10,11]</sup> Diese Verbindungen beinhalten das angestrebte Dithiolat-Gerüst und können als elektroneutrale Analoga der Dithiocarboxylat-Ionen RCS<sub>2</sub><sup>-</sup> aufgefaßt werden. Wegen ihres elektroneutralen Charakters erschien die Reduktion hier, im Gegensatz zu den zuvor genannten Anionen, aussichtsreich.

Tatsächlich sind durch Umsetzung der Addukte **5**<sup>[10]</sup> mit Kalium in Tetrahydrofuran nunmehr mit den Imidazol-Derivaten **6** die ersten invers polarisierten 1,1-Dithiolate als gelbe Feststoffe in guten Ausbeuten zugänglich geworden. **6a** wie **6b** sind in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich und zersetzen sich rasch bei Kontakt mit polaren Lösungsmitteln wie Aceton, Acetonitril und Dichlormethan. **6b** ist jedoch in Tetrahydrofuran zur Charakterisierung hinreichend löslich. Beide Verbindungen werden an der Luft spontan zu den rot gefärbten Edukten **5** oxidiert.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **6b** in Tetrahydrofuran-d<sub>8</sub> zeigt bei Raumtemperatur Signale bei  $\delta = 4.74$  (m, CHMe<sub>2</sub>), 1.72 (s, 4,5-Me), 1.24 und 1.05 (2 br s, CHMe<sub>2</sub>) ppm; die Signallagen sind gegenüber denen von **5b**,<sup>[10]</sup> vermutlich in Folge der höheren Ladungsdichte, um ca. 0.5 ppm zu hohem Feld verschoben. Die Aufspaltung des den Methylgruppen der Isopropyl-Substituenten zugehörigen Signals in zwei breite Singulets kann sowohl als Folge einer gehinderten Rotation um die benachbarte CN-Bindung als auch in Zusammenhang mit der im festen Zustand<sup>[7]</sup> unsymmetrisch verbrückenden Anbindung des 1,1-Dithiolat-Liganden gesehen werden; die geringe Löslichkeit sowie die bei Temperaturerhöhung rasche Zersetzung von **6b** in Tetrahydrofuran haben die Durchführung temperaturabhängiger Kernresonanz experimente verhindert. Die entsprechende Charakterisierung von **6a** war uns wegen seiner deutlich geringeren Löslichkeit bislang nicht möglich.

**1a****1b****2a****2b****3a****3b****4a****4b**



**R = Et(a), iso-Pr(b)**

Die Reduktion von **5** in Tetrahydrofuran ist auch mittels Natrium möglich, führt jedoch hier wegen der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich der Ausbeute zu einem deutlich ungünstigeren Resultat. Bei der Einwirkung von Lithium auf **5** in Tetrahydrofuran wird gleichfalls eine Reaktion beobachtet, jedoch unterbleibt die Bildung eines Niederschlags; das hierbei gewonnene Produkt zeigt nicht die nachfolgend für die Kalium-Salze beschriebenen Reaktionen.

#### **ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR REDOXCHEMIE DES CARBEN-ADDUKTS **5b****

In Analogie zur chemischen Umsetzung der Carben-Addukte **5** mit Kalium in Tetrahydrofuran (THF) haben wir die elektrochemische Reduktion von **5b** an einer Glaskohleelektrode in THF durchgeführt und mit Hilfe der Cyclovoltammetrie und der Chronocoulometrie untersucht.

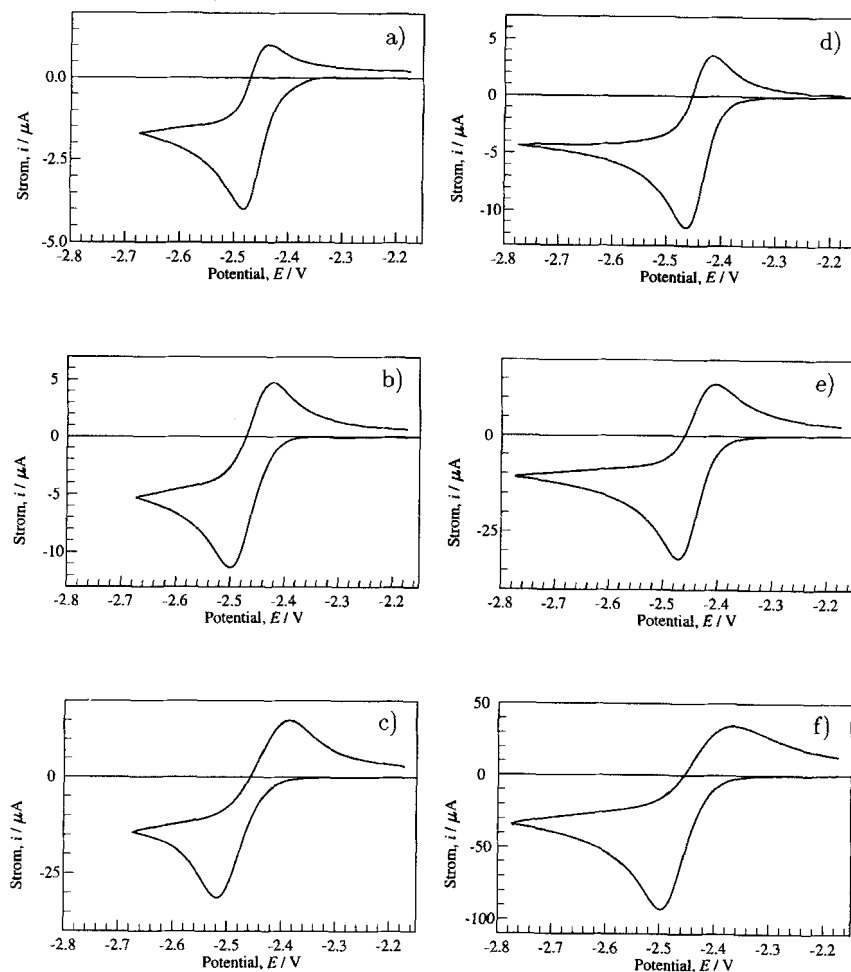


FIGURE 1 Cyclovoltammogramme von **5b** in THF; a)–c):  $c(\mathbf{5b}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $c_{\text{LS}} = 0.05 \text{ M}$ ; d)–e):  $c(\mathbf{5b}) = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $c_{\text{LS}} = 0.2 \text{ M}$ ;  $v/V \cdot s^{-1}$ : a) 0.01, b) 0.1, c) 1.0, d) 0.01, e) 0.1, f) 1.0

### Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammogramme von **5b** in THF/0.05 M Tetra-*n*-butylammonium-hexafluorophosphat (TBAHFP) zeigen unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit  $v$  ( $v = 0.01 \text{ Vs}^{-1}$  bis  $3.0 \text{ Vs}^{-1}$ ) nur *ein* Peakpaar im stark negativen Potentialbereich (Abb. 1,a-c). Das Redoxpotential  $E^0$  (errechnet als Mittelwert der beiden Peakpotentiale) beträgt  $(-2.45 \pm 0.01) \text{ V}$  (Tab. I, gemittelt über alle  $v$ ). Aufschlußreich sind die beobachteten Peakpotentialdifferenzen  $\Delta E_p$ , die

TABELLE I Potentiale und Ströme der Cyclovoltammogramme von **5b** in THF/0.05 M TBAHFP

$c(\mathbf{5b})/\text{mM}$ $v/\text{Vs}^{-1}$	$E^0/V$		$\Delta E_p/\text{mV}$		$i_p^{\text{ox}}/i_p^{\text{red}}$		$(i_p^{\text{red}})_0(\sqrt{v})^{-1}/A$ $V^{-1/2} \text{ s}^{1/2} \text{ mol}^{-1}$ $\text{cm}^3$	
	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2	0.4
0.01	−2.460	−2.453	45	44	0.55	0.61	200	189
0.03	−2.460	−2.454	53	53	0.65	0.72	197	182
0.1	−2.462	−2.458	76	88	0.73	0.82	179	160
0.3	−2.460	−2.454	94	104	0.77	0.83	169	158
1.0	−2.454	−2.445	130	148	0.79	0.84	156	148
3.0	−2.438	−2.423	199	236	0.86	0.89	132	132

ausgehend von 45 mV ( $v = 0.01 \text{ Vs}^{-1}$ ) mit zunehmendem  $v$  stark anwachsen, wobei oberhalb  $v = 0.03 \text{ Vs}^{-1}$  auch ein Konzentrationseffekt festzustellen ist (Tab. I). Der “*iR*-drop” (Verzerrung des Cyclovoltammogramms durch den Widerstand des Elektrolyten)<sup>[12]</sup> konnte also nicht vollständig kompensiert werden. Das Minimum von 45 mV für  $\Delta E_p$  läßt aber eindeutig auf eine Zweielektronenreduktion mit nahe beieinanderliegenden oder “invertierten” Potentialen<sup>[13]</sup> schließen: das Formalpotential des zweiten Elektronentransfers ( $E^0_2$ ) muß positiver oder nur wenig negativer sein als dasjenige des ersten ( $E^0_1$ ). Bei Vorliegen einer Einelektronenreduktion wäre  $\Delta E_p \geq 57 \text{ mV}$ .<sup>[14]</sup> Die Zunahme von  $\Delta E_p$  mit  $v$  deutet auf einen oder zwei *quasireversible* Elektronentransfers mit gemischter Kontrolle durch Diffusion und Redoxkinetik hin—beim Vorliegen von zwei *reversiblen* Elektronentransfers wäre  $\Delta E_p$  unabhängig von  $v$ . Mit zunehmendem  $v$  steigt auch das Peakstromverhältnis  $i_p^{\text{ox}}/i_p^{\text{red}}$  praktisch konzentrationsunabhängig von ca. 0.6 auf ca 0.9 an (Tab. I): an einen der Elektronentransfers schließt sich eine chemische Folgereaktion erster oder pseudo-erster Ordnung an. Es könnte sich um eine Hofmann-Eliminierung (Angriff des stark basischen Dianions von **5b** auf das  $\text{NBu}_4^+$ —Kation des Leitsalzes) handeln, wie sie für die elektrochemische Reduktion von Cyclooctatetraen in TBAHFP/Acetonitril in der Literatur beschrieben wurde.<sup>[15]</sup> Bei Abwesenheit einer Folgereaktion wäre  $i_p^{\text{ox}}/i_p^{\text{red}} = \text{const.} = 1.0$  zu erwarten.<sup>[16]</sup>

### Chronocoulometrie

Die “double-step”-Chronocoulometrie bestätigt die Ergebnisse der Cyclovoltammometrie: der Quotient  $Q_2/Q_1$  ebenso wie das Peakstromverhältnis des Cyclovoltammogramms ein Indikator für das mögliche Vorliegen einer chemischen Folgereaktion, nimmt konzentrationsunabhängig von 0.68 (Pulsweite  $\tau = 0.5 \text{ s}$ ) auf 0.77 ( $\tau = 5 \text{ s}$ ) zu (Tab. II). Bei einem Redoxsystem ohne chemische Fol-

TABELLE II Chronocoulometrische Resultate von **5b**

$c(\mathbf{5b})/\text{mM}$	$c_{\text{LS}}/\text{M}$	$\tau/\text{s}$	$Q_2/Q_\tau$	$D(\mathbf{5b})/10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
0.2	0.05	0.5	0.68	16.8
0.2	0.05	1.0	0.67	16.5
0.2	0.05	2.0	0.72	17.1
0.2	0.05	5.0	0.77	— <sup>a</sup>
0.4	0.05	0.5	0.68	16.8
0.4	0.05	1.0	0.70	18.2
0.4	0.05	2.0	0.72	19.4
0.4	0.05	5.0	0.77	— <sup>a</sup>
0.8	0.2	0.3	0.50	7.1
0.8	0.2	1.0	0.57	7.0
0.8	0.2	3.0	0.65	7.5
0.8	0.2	10.0	0.73	— <sup>a</sup>
1.6	0.2	0.3	0.53	7.1
1.6	0.2	1.0	0.53	7.0
1.6	0.2	3.0 <sup>b</sup>	0.63	7.4 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Anson-Plot nicht linear, siehe auch Erläuterung im Text

<sup>b</sup>ein Chronocoulogramm mit  $\tau = 10.0 \text{ s}$  konnte wegen Überschreitung des Empfindlichkeitslimits des Geräts nicht aufgenommen werden

gereaktion wäre  $Q_2/Q_\tau = \text{const.} = 0.414^{[17]}$  zu erwarten. In der Darstellung von  $Q$  gegen  $\sqrt{t}$  (Anson-Plot)<sup>[18]</sup> zeigen die vom Koordinatenursprung ausgehenden Kurven von “forward” und “reverse step” der Chronocoulogramme, daß weder das Substrat **5b** noch Folgeprodukte seiner Reduktion an der verwendeten Glaskohle-Elektrode adsorbieren. Wenn Adsorption auftritt, so findet man in dieser Darstellung von Null verschiedene Achsenabschnitte.<sup>[18,19]</sup>

### Einfluß der Leitsalzkonzentration

THF ist als Lösungsmittel für cyclovoltammetrische Experimente wegen seines hohen Widerstandes und des damit verbundenen großen “ $iR$ -drop” problematisch.<sup>[20]</sup> Da sich jedoch das Produkt der chemischen Reduktion von **5b** in polaren Lösungsmitteln zersetzt und unter den geeigneten organischen Lösungsmitteln nur mit THF der sehr negative Potentialbereich bis ca.  $-3 \text{ V}$  zugänglich ist, mußten die Cyclovoltammetrie-Experimente in diesem Solvens durchgeführt werden. Der Elektrolytwiderstand zwischen der Elektrode und der Spitze der Haber-Luggin-Kapillare wurde zwar apparativ so weit als möglich kompensiert (“positive feedback”-Methode), doch ergab auch unter diesen Bedingungen die Widerstandsmessung noch einen Wert von ca.  $3 \text{ k}\Omega$  bei einer Leitsalzkonzentration  $c_{\text{LS}}$  von  $0.05 \text{ M}$ . Um den Lösungswiderstand zu verringern, wurde  $c_{\text{LS}}$  auf  $0.2 \text{ M}$  erhöht. Der Vergleich zwischen den Cyclovoltammogrammen mit  $c_{\text{LS}} = 0.05 \text{ M}$  (Tab. I) und denjenigen mit  $c_{\text{LS}} = 0.2 \text{ M}$  (Tab. III) zeigt neben einer geringfügigen Verschiebung der Peakpotentiale um  $10\text{--}20$



TABELLE III Potentiale und Ströme der Cyclovoltammogramme von **5b** in THF/0.2 M TBAHFP

	$E^0/V$		$\Delta E_p/mV$		$i_p^{ox}/i_p^{red}$		$(i_p^{red})_0(\sqrt{v})^{-1}/$ $A V^{-1/2} s^{1/2}$ $mol^{-1} cm^3$	
$c(\mathbf{5b})/mM$ $v/Vs^{-1}$								
0.8	1.6	0.8	1.6	0.8	1.6	0.8	1.6	
0.01	−2.440	−2.439	46	46	0.58	0.69	143	139
0.03	−2.440	−2.440	53	53	0.65	0.72	133	132
0.1	−2.439	−2.438	67	66	0.68	0.72	126	125
0.3	−2.437	−2.435	90	88	0.66	0.71	122	119
1.0	−2.435	−2.433	129	140	0.64	0.68	116	114
3.0	−2.431	−2.432	219	249	0.70	0.77	110	101

mV nur unwesentliche Veränderungen der Peakpotentialdifferenzen sowie der Peakstromverhältnisse. Signifikant erscheint dagegen die Änderung der Peakstromfunktion  $(i_p^{red})_0(\sqrt{v})^{-1}$ , die sich bei Erhöhung der Leitsalzkonzentration unabhängig von  $v$  um etwa 30% (Tab. III) verringert.

Die  $Q_2/Q_\tau$ -Werte der Chronocoulometrie zeigen unabhängig von  $c_{LS}$  den gleichen Trend bei Erhöhung von  $\tau$  (Tab. II). Aus der Steigung der Geraden des “forward step” im Anson-Plot konnten für die drei kleinsten Pulsweiten die Diffusionskoeffizienten  $D$  von **5b** berechnet werden; demnach ist der gemittelte Wert von  $D_{5b}$  bei  $c_{LS} = 0.05$  M mit  $(17 \pm 1) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  mehr als doppelt so groß wie bei  $c_{LS} = 0.2$  M  $[(7.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}]$ . Dieses Phänomen läßt sich mit einer Zunahme der Viskosität  $\eta$  der Lösung bei Erhöhung der Leitsalzkonzentration erklären. Tatsächlich wächst  $\eta$  um 45% an, wenn man  $c_{LS}$  von 0.05 M auf 0.2 M erhöht.

Eine Bestimmung von  $D_{5b}$  aus dem “forward step” der Messungen mit  $\tau = 5$  s und 10 s war ebenso wie die Berechnung des Diffusionskoeffizienten des Dianions von **5b** aus den “reverse steps” nicht möglich, da die entsprechenden Anson-Plots durch den Einfluß der chemischen Folgereaktion zu stark von der Linearität abweichen.

Wie aus der Randles-Sevčik-Gleichung der Cyclovoltammetrie<sup>[14]</sup> abgeleitet werden kann, sollten sich die Peakstromfunktionen der Voltammogramme bei unterschiedlicher Leitsalzkonzentration wie die Wurzeln aus den Diffusionskoeffizienten verhalten. Deren Verhältnis wiederum sollte dem Verhältnis der Viskositäten umgekehrt proportional sein (Stokes-Einstein-Gleichung).<sup>[21]</sup> Tatsächlich findet sich für den Quotienten der Peakstromfunktionen (gemittelt über alle  $v$ , Tab. IV) ein Wert von  $1.3 \pm 0.1$ , für  $[D_{5b}(c_{LS} = 0.05)/D_{5b}(c_{LS} = 0.2)]^{1/2}$  ein Wert von 1.5 und für  $[\eta(c_{LS} = 0.05 \text{ M})/\eta(c_{LS} = 0.2 \text{ M})]^{-1/2}$  ein Wert von 1.2. Die bei Erhöhung der Leitsalzkonzentration zu beobachtende Verringerung der Peakstromfunktion wird also im wesentlichen durch die Verklei-

TABELLE IV Peakstromfunktionen<sup>a</sup>  $(i_p^{red})_0(\sqrt{v})^{-1}$  der Cyclovoltammogramme von **5b** mit verschiedenen Leitsalzkonzentrationen  $c_{LS}$ 

$v/Vs^{-1}$	0.01	0.03	0.1	0.3	1.0	3.0
$c_{LS} = 0.05\text{ M}^b$	194	190	170	163	152	132
$c_{LS} = 0.2\text{ M}^b$	141	133	126	121	115	110

<sup>a</sup>in  $A\ V^{-1/2}\ s^{1/2}\ mol^{-1}\ cm^3$ <sup>b</sup>Mittelwert über Resultate bei verschiedenen  $c(5b)$ 

nerung des Diffusionskoeffizienten verursacht, welche wiederum auf die Zunahme der Viskosität zurückzuführen ist.

Das Leitsalz beeinflusst somit die Cyclovoltammetrie- und Chronocoulometrie-Experimente einerseits physikalisch (Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von **5b** von der Leitsalzkonzentration) und andererseits chemisch, indem es mit den Reduktionsprodukten von **5b** reagiert.

### Simulationsrechnungen zur Cyclovoltammetrie

Das Carbenaddukt **5b** wird also elektrochemisch in THF nach einem EEC- oder einem ECEC-Mechanismus (E: Elektronentransfer an der Elektrode, C: chemische Reaktion in Lösung) reduziert, wobei sich an die zweite Reduktion vermutlich eine chemische Folgereaktion anschließt. Zur Bestätigung dieser Hypothese wurde versucht, die experimentellen cyclovoltammogramme zu simulieren.<sup>[22]</sup>

Mit einem ECEC-Mechanismus (vgl. Tab. V) konnte gute Übereinstimmung Zwischen experimentellen und simulierten Cyclovoltammogrammen erreicht werden (Abb. 2). An einen ersten heterogenen Elektronentransfer auf die neutrale Ausgangsverbindung **5b** schließt sich nach diesem Modell ein chemischer Reaktionsschritt an, den wir als Strukturänderung des Monoanions ( $5b^- \rightleftharpoons 5b'^-$ ) ansehen. Diese Interpretation stimmt überein mit dem Ergebnis der strukturanalytischen Untersuchung.<sup>[7]</sup> Danach geht die entsprechende chemische Reduktion ( $5b + 2K \rightarrow 6b$ ) mit einer Umorientierung des  $CS_2$ -Fragments aus einer zum Imidazolring orthogonalen in eine co-planare Anordnung einher. Die Vermutung liegt nahe, daß chemische und elektrochemische Reduktion von **5b** strukturell ähnlich ablaufen. Auf den chemischen Reaktionsschritt folgt der zweite, langsamere Elektronentransfer zum Dianion  $5b'^{2-}$ , welches (möglicherweise mit dem Kation des Leitsalzes) zu nicht elektroaktiven Produkten reagiert. Die Folgereaktion tritt wegen ihrer geringen Geschwindigkeit nur bei den langsamsten Cyclovoltammogrammen ( $v = 0.01$  und  $0.03\text{ Vs}^{-1}$ ) in Erscheinung; ihre angenommene Irreversibilität wird im Parametersatz der Simulationsrechnungen durch die Wahl eines sehr großen Wertes der Gleichgewichtskonstan-

TABELLE V Mechanismus und Parameter der Simulationsrechnungen für die Cyclovoltammetrie von **5b**

Elementarschritt	Bezeichnung	Parameter
$5b + e^- \rightleftharpoons 5b^-$	1. Elektronentransfer	$E_1^0 = -2.510 \text{ V}$ , $k_{s1} = 0.3 \text{ cm s}^{-1}$ , $\alpha_1 = 0.5$
$5b^- \rightleftharpoons 5b'^-$	Strukturänderung	$K_{c1} = 20$ , $k_{c1} = 1000$
$5b'^- + e^- \rightleftharpoons 5b'^{2-}$	2. Elektronentransfer	$E_2^0 = -2.430 \text{ V}$ , $k_{s2} = 0.01 \text{ cm s}^{-1}$ , $\alpha_2 = 0.5$
$5b^- + 5b'^- \rightleftharpoons 5b + 5b'^{2-}$	homogene Redoxreaktion	$K_{\text{hom}} = 22.492^a$ , $k_{\text{hom}} = 0$
$5b'^{2-} + \text{NBu}_4^+ \rightarrow \text{X}$	irreversible Folgereaktion, X = Folgeprodukt(e)	$K_{c2} = 1 \cdot 10^9$ , $k_{c2} = 0.015 \text{ s}^{-1}$
		$D_{5b} = D_{5b^-} = D_{5b'^-} =$ $D_{5b'^{2-}} = D_{(\text{NBu}_4^+)} = D_{(\text{X})} =$ $7.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ; $c_{5b} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ oder}$ $16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ; $c_{\text{LS}} = 0.2 \text{ M}$ ;

<sup>a</sup>Die Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{hom}}$  ist kein unabhängiger Parameter, sondern errechnet sich aus  $E_1^0$  und  $E_2^0$ ,<sup>[23]</sup> die homogene Reaktion ist eine "thermodynamically superfluous reaction (TSR)".<sup>[34]</sup>

ten  $K_{c2}$  (Tab. V) ausgedrückt. Die Differenz der Formalpotentiale aus den Simulationsrechnungen ( $\Delta E^0 = E_2^0 - E_1^0 = 80 \text{ mV}$ ) entspricht der weiter oben formulierten These, daß der zweite Elektronentransfer bei positiverem Potential erfolgt als der erste, also thermodynamisch begünstigt ist. Prinzipiell ist bei einem ECEC-Mechanismus ebenso wie bei anderen Zweielektronen-Mechanismen mit dem Auftreten einer homogenen Redoxreaktion<sup>[23]</sup> zu rechnen. Da jedoch eine Variation der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{hom}}$  zwischen 0 und  $10^9$  keinen Einfluß auf die abgebildeten simulierten Cyclovoltammogramme hatte, wirkt sich diese Reaktion unter den gegebenen experimentellen Bedingungen offenbar nicht auf die Strom-Spannungskurve aus. Der Wert für  $k_{\text{hom}}$  wurde daher Null gesetzt.

Die Geschwindigkeitskonstanten der beiden heterogenen Elektronentransfers,  $k_{s1}$  und  $k_{s2}$ , entsprechen der Annahme einer quasireversiblen Elektrodenkinetik; der zweite Elektronentransfer verläuft dabei langsamer als der erste. Auch der durch die Simulationsrechnungen ermittelte Diffusionskoeffizient von **5b** ( $7.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) stimmt gut mit dem experimentellen Wert von  $(7.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  überein. Änderung der Werte der Transferkoeffizienten  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  brachte keine Verbesserung in der Anpassung der simulierten an die experimentellen Cyclovoltammogramme; die besten Resultate wurden mit  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.5$  erhalten.

Mit den möglichen Alternativmechanismen EE, EEC, ECE konnte keine auch nur einigermaßen befriedigende Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen Kurven erzielt werden.

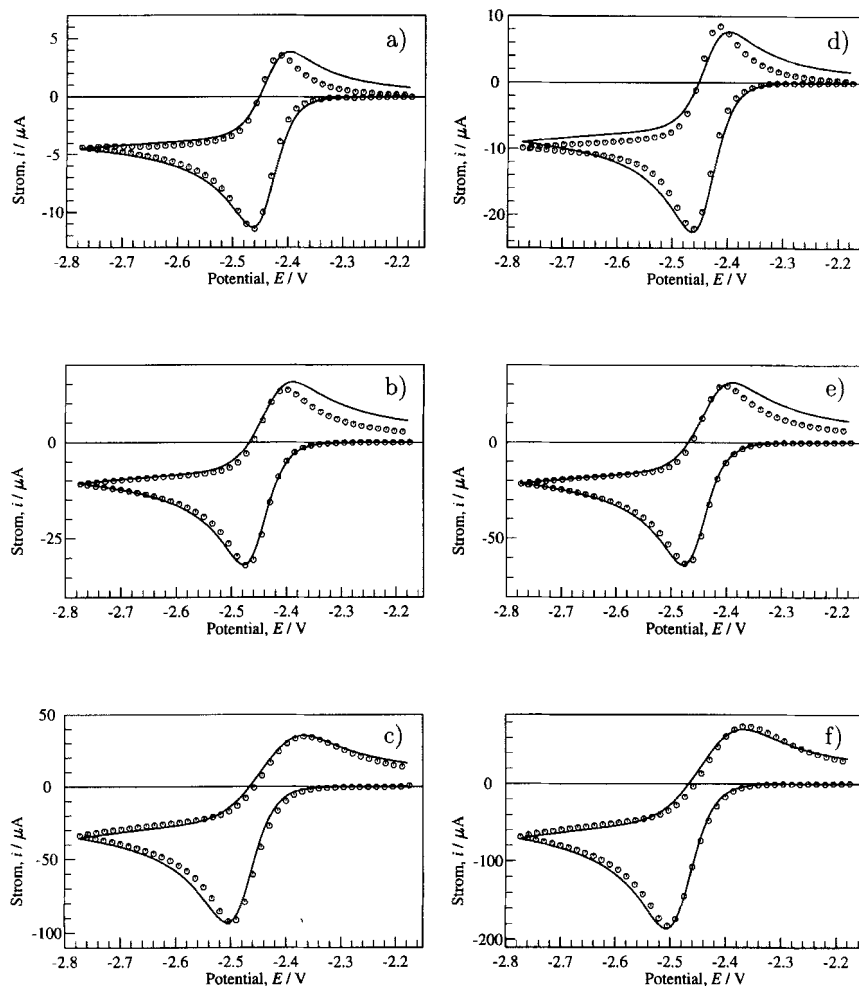


FIGURE 2 Experimentelle und simulierte Cyclovoltammogramme von **5b** in 0.2 M TBAHFP/THF; a)–c):  $c(\mathbf{5b}) = 8 \cdot 10^{-4}$  M; d)–e):  $c(\mathbf{5b}) = 16 \cdot 10^{-4}$  M;  $v/V \cdot s^{-1}$ : a) 0.01, b) 0.1, c) 1.0, d) 0.01, e) 0.1, f) 1.0; Symbole = experimentelle Kurven, durchgezogene Linien = Simulationen mit Parametern in Tab. V

Die stark negativen Werte von  $E^0_1$  und  $E^0_2$  bestätigen den zu erwartenden Einfluß des Imidazol-Rings. Dessen ausgeprägter  $\pi$ -Donor-Charakter verhindert im Ion **5b**<sup>2−</sup> die in konventionellen 1,1-Dithiolaten wirksame Delokalisierung der negativen Ladung und bewirkt so, daß **5b** nur schwer reduziert werden kann. Die Formalpotentiale für die beiden Reduktionsschritte von **5b** (−2.510 und −2.430 V) sind gegenüber dem irreversiblen Oxidationspotential des “regu-

lären" 2,2-Dicyanoethylen-1,1-dithiolats<sup>[24]</sup> um nahezu 2 V kathodisch verschoben.

Die elektrochemischen Experimente zeigen also, daß **5b** stufenweise zu einem Dianion **5b'**<sup>2-</sup> reduziert wird, welches dem Dianion im Kaliumsalz **6b** entspricht.

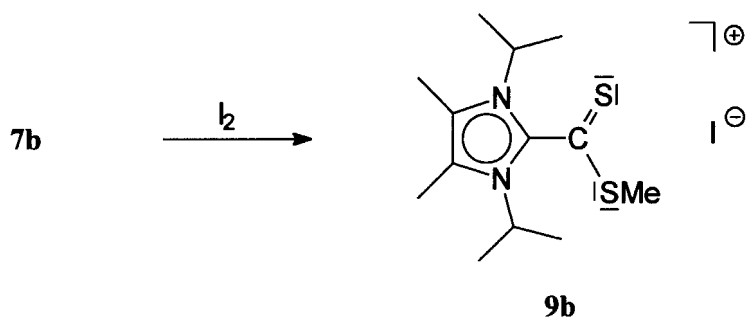
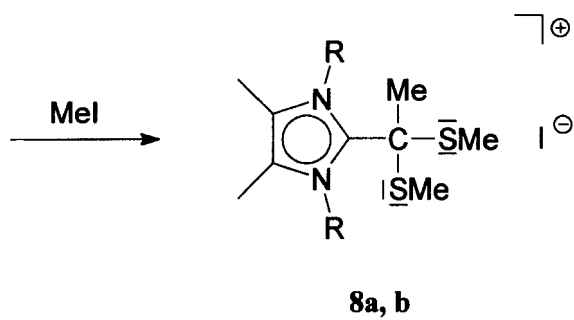
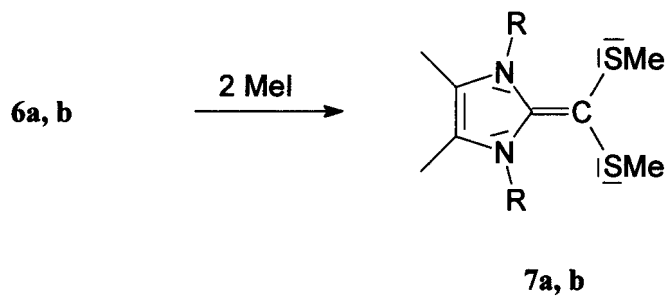
## ALKYLIERUNG DER 1,1-DITHIOLATE UND FOLGEREAKTIONEN

Die hohe negative Ladungsdichte im CS<sub>2</sub>-Fragment bestimmt auch die chemische Reaktivität der hier untersuchten 1,1-Dithiolate. So werden bei Umsetzung mit Iodmethan und auch bei unterstöchiometrischem Einsatz dieses Alkylhalogenids ausschließlich die elektroneutralen Dithioenolether **7** gebildet. Die gelogefärbten Verbindungen sind kurzzeitig luftstabil, polymerisieren aber selbst bei –20°C im Verlauf weniger Tage. Ein Vergleich mit den Eigenschaften von **2**<sup>[4]</sup> deutet trotz der in **7** vorliegenden sterischen Überfrachtung eine stabilisierende Wirkung der Thiomethylgruppe an. Im Gegensatz zu "konventionell" polarisierten 1,1-Dithiolaten<sup>[25]</sup> läßt sich **7** zu den kationischen Dithioacetalen **8** methylieren. Die hierin zum Ausdruck kommende hohe C-Basizität, die der C-Alkylierung gegenüber der erwarteten S-Alkylierung den Vorrang gibt, ist Folge der auch in anderen Imidazolin-2-methylenen<sup>[4,26]</sup> beobachteten Ylid-artigen Bindungssituation.

Der NMR-spektroskopische Befund der Verbindungen **7** und **8** (vgl. Exp. Teil) entspricht der Erwartung. Erwähnenswert ist hier die auch in anderen 2-Methylenimidazolin<sup>[4,26]</sup> beobachtete extreme Abschirmung des "olefinischen" Kohlenstoffatoms im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **7** ( $\delta$  46.63 bzw. 39.48 ppm), die zu einer vergleichsweise geringen Verschiebungsänderung durch die C-Alkylierung zu **8** ( $\delta$  18.39 bzw. 19.03 ppm) führt. Die nur geringfügige Änderung der chemischen Verschiebung der direkt an den Fünfring gebundenen Atome in den Verbindungspaaren **7** und **8** sehen wir als zusätzlichen Hinweis auf die bereits in **7** wirksame Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen.

Die Umsetzung des Dithioketenacetals **7b** mit Iod führt an Stelle der angestrebten S,S-Verknüpfung zum kationischen Dithiocarbonsäureester **9b**, der auch auf direktem Wege durch Umsetzung von **5b** mit Iodmethan zugänglich ist.<sup>[27]</sup>

Die hohe Elektronendichte im CS<sub>2</sub>-Fragment läßt für die 1,1-Dithiolate **6** in hohem Maße basische Eigenschaften erwarten. Das im vorstehenden Abschnitt diskutierte stark negative Redoxpotential bewirkt bei der Koordination von **6** an Metallzentren als Konkurrenz oder Folge der Komplexbildung die Reduktion der Metallzentren unter Rückbildung von **5**. Über die Koordination von **6** an reduktionsstabile Metallfragmente wollen wir an anderer Stelle berichten.



R = Et(a), iso-Pr(b)

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Reduktion der Carben-Addukte **5** mittels Kalium in THF zu den Kalium-Salzen **6** eröffnet einen Weg zu neuartigen 1,1-Dithiolaten. Damit liegt, bedingt durch die ausgeprägte Tendenz des heterozyklischen Fünfrings zur Delokalisierung einer positiven Formalladung, im Gegensatz zu entsprechenden Derivaten des Cyclopentadiens, ein System mit weitgehender Lokalisierung der negativen Ladung an den Schwefelatomen vor. Die fehlende Resonanzstabilisierung ergibt sich aus der hohen Nucleophilie der Dianionen wie auch aus ihrer bereitwilligen Reaktion mit Elektrophilen. Die durch Umsetzung von **6** mit zwei Äquivalenten Methyljodid erhaltenen Olefine **7** sind durch die zuvor angesprochene Tendenz zur Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen im Imidazolring weiterhin starke Nucleophile und können erneut mit Methyljodid, nunmehr am "ylidischen" Kohlenstoffatom, zu **8** alkyliert werden.

Die Reduktion des Carben-Addukts **5b** zum entsprechenden 1,1-Dithiolat **5b'**<sup>2-</sup> an einer Glaskohleelektrode in TBAHFP/THF wurde mittels Cyclovoltammetrie und Chronocoulometrie untersucht. Zusammen mit den Ergebnissen von Simulationsrechnungen zur Cyclovoltammetrie ergibt sich aus diesen Experimenten: **5b** wird wahrscheinlich nach einem ECEC-Mechanismus in zwei quasireversiblen heterogenen Elektronentransfers mit invertierten Potentialen ( $E^0_1$  negativer als  $E^0_2$ ) reduziert. Zwischen beide Transfers ist eine chemische Reaktion geschaltet. Da die Umsetzung von **5b** mit Kalium zu einer Änderung der Molekülstruktur führt (Umorientierung des CS<sub>2</sub>-Fragments relativ zum Imidazolring), interpretieren wir analog die chemische Reaktion zwischen den heterogenen Elektronentransfers an der Elektrode als Strukturumwandlung des Monoanions (**5b**<sup>-</sup>  $\rightleftharpoons$  **5b'**<sup>-</sup>). Auf den zweiten Elektronentransfer folgt eine langsame irreversible Reaktion von **5b'**<sup>2-</sup>, möglicherweise mit dem Tetra-n-butylammonium-Kation des Leitsalzes (Hofmann-Eliminierung). Die stark negativen Formalpotentiale von **5b** bestätigen die Annahme einer "inversen Polarisierung" und damit einer hohen Elektronendichte am CS<sub>2</sub>-Fragment von **5b'**<sup>2-</sup>.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. **5a** und **5b** wurden nach Literaturangaben<sup>[10]</sup> erhalten—NMR: Bruker AC 250 (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C).

(**6a**): 0.913 g (4 mmol) **5a** werden in 30 ml Tetrahydrofuran suspendiert und mit 0.20 g (5.12 mmol) Kalium versetzt. Die Suspension wird 16 h bei RT

gerührt, wobei sich der dunkelrote Feststoff nach hellgelb verfärbt. Nach Abtrennen des überschüssigen Kaliums und Einengen des Lösemittels i. Vak. wird der resultierende Rückstand in 30 ml n-Pentan aufgenommen, abfiltriert, mehrmals mit je 10 ml n-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 557 mg (91%), hellgelbe Kristalle; Schmp. (Zers.) ab 115°C—C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>K<sub>2</sub> (306.57): ber. S 20.92, K 25.51%, gef. S 21.22, K 25.83%.

(**6b**): 1.026 g (4 mmol) **5b**, 0.20 g (5.12 mmol) Kalium. Durchführung analog **6a**. Ausb. 620 mg (93%), hellgelbe Kristalle; Schmp. (Zers.) ab 141°C—<sup>1</sup>H-NMR (250.13 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ = 1.05 (br, 6H; N<sup>1,3</sup>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.24 (br, 6H; N<sup>1,3</sup>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.72 (s, 6H; C<sup>4,5</sup>-CH<sub>3</sub>), 4.74 (m, 2H; N<sup>1,3</sup>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)—C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>K<sub>2</sub> (334.62): ber. S 19.16, K 23.37%, gef. S 19.25, K 23.62%.

(**7a**): 0.613 g (2 mmol) **6a** werden in 30 ml Tetrahydrofuran suspendiert, auf 0°C abgekühlt und mit 0.23 ml (3.7 mmol) Methyljodid versetzt. Die Suspension wird 6 h gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmt und langsam ein farbloser Feststoff ausfällt. Zur vollständigen Fällung wird i. Vak. auf ein Drittel des Volumens eingeeengt, mit 20 ml Diethylether versetzt und filtriert. Das gelbe Filtrat wird bis zur Trockne eingeeengt. Umkristallisation aus n-Pentan/Diethylether (2:1) ergibt 415 mg (87%) gelbe Kristalle; Schmp. (Zers.) ab 28°C;—<sup>1</sup>H-NMR (250.13 Mhz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.): δ = 1.12 (t, <sup>3</sup>J = 7,1 Hz, 6H; N<sup>1,3</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.49 (s, 6H; C<sup>4,5</sup>-CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 6H, C(S-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.81 (q, <sup>3</sup>J = 7,1 Hz, 4H; N<sup>1,3</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)—<sup>13</sup>C-NMR (62.91 Mhz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS ext.): δ = 8.91 (s, C<sup>4,5</sup>-CH<sub>3</sub>), 14.54 (s, N<sup>1,3</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 21.82 (s, C(S-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 40.19 (s, N<sup>1,3</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 46.63 (s, C(S-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 118.57 (s, C<sup>4,5</sup>), 154.49 (s, C<sup>2</sup>)—C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (258.44): ber. C 55.77, H 8.58, N 10.84, S 24.81%, gef. C 56.51, H 8.63, N 10.42, S 24.44%.

(**7b**, Variante a): 0.67 g (2 mmol) **6b**, 0.23 ml (3.7 mmol) Methyljodid. Durchführung analog **7a**. Ausb. 384 mg (72%) gelbe Kristalle; Schmp. (Zers. ab 57°C)—<sup>1</sup>H-NMR (250.13 Mhz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS int.): δ = 1.20 (d, <sup>3</sup>J = 7,1 Hz, 12H; N<sup>1,3</sup>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.68 (s, 6H; C<sup>4,5</sup>-CH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 6H, C(S-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.04 sept, <sup>3</sup>J = 7,1 Hz, 2H; N<sup>1,3</sup>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)—<sup>13</sup>C-NMR (62.91 Mhz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS ext.): δ = 10.73 (s, C<sup>4,5</sup>-CH<sub>3</sub>), 21.32 (s, N<sup>1,3</sup>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.34 (s, C(S-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 39.48 (s, C(S-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 51.03 (s, N<sup>1,3</sup>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 120.77 (s, C<sup>4,5</sup>), 159.41 (s, C<sup>2</sup>)—C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (286.49): ber. C 58.69, H 9.15, N 9.78, S 22.38%, gef. C 59.03, H 9.24, N 9.66, S 22.07%.

(**7b**, Variante b): 0.80 g (2 mmol) **9** werden in 30 ml Diethylether suspendiert, auf 0°C abgekühlt und mit 1.25 ml (2.0 mmol) Methylolithium (etherische Lösung, 1.6 molar) versetzt. Unter leichter Gasentwicklung entfärbt sich die Suspension und der Feststoff geht allmählich in Lösung. Man rührt noch eine Stunde bei 0°C, zieht das Lösemittel im Vakuum ab und nimmt in 30 ml Pentan auf. Anschließend wird der Feststoff abfiltriert und das Filtrat i. Vak. bis zur Trockne



eingengt. Umkristallisation aus n-Pentan/Diethylether (2:1) ergibt 440 mg **7b** (77%)

(**8a**): 0.517 g (2 mmol) **7a** in 30 ml Diethylether werden bei 0°C mit 0.19 ml (3 mmol) Methyljodid versetzt. Die Suspension wird 6 h unter Erwärmung auf Raumtemperatur gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert, durch mehrmaliges Waschen mit Diethylether und n-Pentan gereinigt und i. Vak. getrocknet. Ausb. 608 mg (76%), farblose, luftstabile Kristalle; Schmp. (Zers.) ab 40°C—<sup>1</sup>H-NMR (250.13 Mhz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS int.): δ = 1.43 (t, <sup>3</sup>J = 7,1 Hz, 6H; N<sup>1,3</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.97 (s, 6H, C(S-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 6H; C<sup>4,5</sup>-CH<sub>3</sub>), 2.83 (s, 6H, C(S-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.97 (q, <sup>3</sup>J = 7,1 Hz, 4H; N<sup>1,3</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)—<sup>13</sup>C-NMR (62.91 Mhz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS ext.): δ = 9.52 (s, C<sup>4,5</sup>-CH<sub>3</sub>), 15.48 (s, N<sup>1,3</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 17.54 (s, C(S-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 18.39 (s, C(S-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 26.03 (s, C(S-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 42.08 (s, N<sup>1,3</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 124.43 (s, C<sup>4,5</sup>), 138.81 (s, C<sup>2</sup>)—C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>I (400.38): ber. C 39.00, H 6.29, N 7.00, S 16.01, I 31.70%, gef. C 39.33, H 6.38, N 6.87, S 15.89 I 31.53%.

(**8b**): 0.573 g (2 mmol) **7b**, 0.19 ml (3 mmol) Methyljodid. Durchführung analog **8a** Ausb. 661 mg (77%) farblose, luftstabile Kristalle; Schmp. (Zers.) ab 77°C—<sup>1</sup>H-NMR (250.13 Mhz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS int.): δ = 1.53 (d, <sup>3</sup>J = 7,1 Hz, 12H; N<sup>1,3</sup>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.05s, 3H, C(S-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 6H; C<sup>4,5</sup>-CH<sub>3</sub>), 2.82 s, 6H, C(S-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 5.04 sept, <sup>3</sup>J = 7,1 Hz, 2H; N<sup>1,3</sup>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)—<sup>13</sup>C-NMR (62.91 Mhz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS ext.): δ = 10.63 (s, C<sup>4,5</sup>-CH<sub>3</sub>), 18.48 (s, N<sup>1,3</sup>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.03 (s, C(S-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 21.51 (s, N<sup>1,3</sup>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.14 (s, C(S-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 51.63 (s, N<sup>1,3</sup>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 125.29 (s, C<sup>4,5</sup>), 135.23 (s, C<sup>2</sup>)—C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>I (428.43): ber. C 42.05, H 6.82, N 6.54, S 14.97, I 29.62%, gef. C 42.42, H 9.97, N 6.21, S 14.89, I 29.31%.

(**9b**): 0.573 g (2 mmol) **7b** in 30 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C langsam mit einer Lösung aus 0.508 g (2 mmol) Iod in 10 ml Tetrahydrofuran versetzt. Unter Erwärmung auf Raumtemperatur verfärbt sich die Lösung von gelb nach orange, wobei ein hellroter Feststoff ausfällt. Zur vollständigen Fällung engt man im Vakuum auf ca. ein Drittel des Volumens ein und versetzt mit 20 ml Diethylether. Nach weiteren 30 min Rühren wird abfiltriert. Mehrmaliges Waschen mit Diethylether und n-Pentan und anschließendes Trocknen i. Vak. ergibt einen hellroten Feststoff. Ausb. 629 mg (79%), farblose, luftstabile Kristalle; Schmp. (Zers.) ab 174°C—<sup>1</sup>H-NMR (250.13 Mhz, CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ = 1.33 (d, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz, 6H; N<sup>1,3</sup>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.45 (d, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz, 6H; N<sup>1,3</sup>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.28 (s, 6H; C<sup>4,5</sup>-CH<sub>3</sub>), 2.90 (s, 6H, CS-CH<sub>3</sub>), 4.51 (sept, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz, 2H; N<sup>1,3</sup>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)—<sup>13</sup>C-NMR (62.91 Mhz, CDCl<sub>3</sub>, TMS ext.): δ = 10.59 (s, C<sup>4,5</sup>-CH<sub>3</sub>), 20.74 (s, N<sup>1,3</sup>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.10 (s, N<sup>1,3</sup>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 52.42 (s, N<sup>1,3</sup>-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 127.46 (s, C<sup>4,5</sup>), 139.66 (s, C<sup>2</sup>) 206.18 (s, CS-CH<sub>3</sub>).

Cyclovoltammetrie- und Chronocoulometrieexperimente wurden mit einer BAS 100 B/W electrochemical workstation in einer Dreielektrodenzelle [Glas-kohle-Arbeits Elektrode der Firma BAS (West Lafayette, IN, USA) mit einer elektroaktiven Fläche  $A = 0.08 \text{ cm}^2$ , Pt-Draht-Gegenelektrode ( $\emptyset 1 \text{ mm}$ ), Ag/0.01 M  $\text{AgClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ -Doppelreferenzelektrode<sup>[28]</sup>] durchgeführt und mit dem Programm BAS 100W (Version 2.0) ausgewertet. Alle Cyclovoltammogramme und Chronocoulogramme wurden grundstromkorrigiert. Als Poliermittel für die Arbeits Elektrode diente  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Metrohm,  $0.3 \mu\text{m}$ ). THF (Fluka, purum) für elektroanalytische Messungen wurde über Na/Benzophenon destilliert, mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, vor Gebrauch 6 Stunden bei  $400^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  aktiviert) getrocknet, im Hochvakuum ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ ) auf Tetra-n-butylammonium-hexafluorophosphat (TBAHFP)<sup>[29]</sup> kondensiert und durch 3 "freeze-pump-thaw"-Cyclen entgast. Alle Potentiale sind auf das Standardredoxpaar Ferrocen/Ferrociniumion<sup>[30]</sup> ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , externer Standard) in 0.1 M TBAHFP/THF bezogen. Als Potential von  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  wurde in 6 Meßreihen ein Wert von  $(174 \pm 4) \text{ mV}$  ermittelt, die Peakpotentialdifferenz  $\Delta E_p$  betrug  $(60 \pm 1) \text{ mV}$  bei  $\nu = 0.01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Bei den Simulationsrechnungen kam das kommerzielle Programm "DigiSim"<sup>[31]</sup> (BAS, Version 2.1; Rechenalgorithmus: FIFD,<sup>[32]</sup> Standardeinstellungen der numerischen Optionen) zum Einsatz. Simulationen für  $\nu = 0.03$  bis  $1.0 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  wurden mit dem Modell einer planaren Diffusion durchgeführt ( $A = 0.08 \text{ cm}^2$ , entsprechend einem Elektrodenradius  $r$  von  $0.16 \text{ cm}$ ). Für  $\nu = 0.01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  wurde nach einem in der Literatur<sup>[33]</sup> beschriebenen Verfahren mit sphärischer Diffusion ( $r = 0.08 \text{ cm}$ ) gerechnet, um den bei dieser Vorschubgeschwindigkeit in den experimentellen Kurven zu beobachtenden Einfluß von Kantendiffusion in die Simulationen einzubeziehen.

### Acknowledgements

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit sowie Herrn Dipl.-Chem. M. Anders (TU Stuttgart) für die Durchführung der Viskositätsmessungen.

### References

- [1] Derivate des Imidazols, 25. 24. Teil dieser Serie: N. Kuhn, U. Abram, C. Maichle-Mößmer und J. Wiethoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [2] Übersicht: J. A. Zuleta, M. S. Burberry und R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.*, **97**, 47 (1990); J. A. Cras und J. Willemse in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard und J. A. McCleverty), Pergamon Press, Oxford 1987, S. 579; R. P. Burns, F. P. McCullough und C. A. McAuliffe, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, **23**, 211

- (1980); D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.*, **26**, 301 (1979); R. Eisenberg, *ibid.*, **12**, 295 (1970).
- [3] P. C. Savino und R. D. Bereman, *Inorg. Chem.*, **12**, 173 (1973); R. D. Bereman, M. R. Churchill und D. Nalewajek, *ibid.*, **18**, 3112 (1979); R. D. Bereman, M. L. Good, J. Buttone und P. Savino, *Polyhedron*, **1**, 187 (1982).
- [4] N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser und R. Boese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1136 (1993); N. Kuhn, H. Bohnen, D. Bläser und R. Boese, *Chem. Ber.*, **127**, 1405 (1994); H. Schumann, M. Glanz, J. Winterfeld, H. Hemling, N. Kuhn, H. Bohnen, D. Bläser und R. Boese, *J. Organomet. Chem.*, **493**, C14 (1995); N. Kuhn, H. Bohnen, G. Henkel und J. Kreutzberg, *Z. Naturforsch., Teil B*, **51b**, 1267 (1996).
- [5] N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, D. Bläser und R. Boese, *Z. Naturforsch., Teil B*, **50b**, 1779 (1995); N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, *Chem. Ber.*, **129**, 479 (1996); N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann und J. Wiethoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [6] N. Kuhn, G. Henkel und T. Kratz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **48b**, 973 (1993); N. Kuhn, T. Kratz und G. Henkel, *ibid.*, **51b**, 295 (1996); N. Kuhn, G. Henkel und T. Kratz, *Chem. Ber.*, **126**, 2047 (1993); N. Kuhn, G. Henkel und T. Kratz, *ibid.*, **127**, 849 (1994); N. Kuhn, R. Fawzi, T. Kratz, M. Steimann und G. Henkel, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **108**, 107 (1996); N. Kuhn, R. Fawzi, T. Kratz, M. Steimann und G. Henkel, *ibid.*, **112**, 225 (1996).
- [7] N. Kuhn, G. Weyers und G. Henkel, *Chem. Commun.*, im Druck.
- [8] Übersicht: M. Regitz, *Angew. Chem.*, **108**, 791 (1996).
- [9] N. Kuhn und T. Kratz, *Synthesis*, 561 (1993).
- [10] N. Kuhn, H. Bohnen und G. Henkel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **49b**, 1473 (1995).
- [11] Vgl. hierzu auch H. E. Winberg und D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2276 (1965); D. H. Clemens und A. J. Bell, *Tetrahedron Lett.*, 3257 (1965); M. L. Ziegler, H. Weber, B. Nuber und O. Serhadle, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42b**, 1411 (1987).
- [12] A. W. Bott und J. O. Howell, *Curr. Sep.*, **11**, 21 (1992).
- [13] D. H. Evans und K. Hu, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**, 3983 (1996).
- [14] R. S. Nicholson und I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).
- [15] D. R. Thielen und L. B. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 2521 (1972).
- [16] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, **38**, 1406 (1966).
- [17] A. J. Bard und L. R. Faulkner, *“Electrochemical Methods”*, Wiley & Sons, New York, 1980, S. 204.
- [18] F. C. Anson, *Anal. Chem.*, **38**, 54 (1966).
- [19] F. C. Anson und R. A. Osteryoung, *J. Chem. Ed.*, **60**, 293 (1983).
- [20] H. D. House, E. Feng und N. P. Peet, *J. Org. Chem.*, **36**, 2371 (1971) sowie H. Lund in H. Lund und M. M. Baizer (Hrsg.), *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, 1990, S. 287.
- [21] A. J. Bard und L. R. Faulkner, *loc. cit.*, S. 154.
- [22] B. Speiser in A. J. Bard (Hrsg.), *Electroanal. Chem.*, Vol. 19, Marcel Dekker, New York, 1996, S. 1.
- [23] C. Amatore und J.-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **85**, 27 (1977).
- [24] Dithiolate sind elektrochemisch wenig untersucht; nach unserer Kenntnis ist 2,2-Dicyanoethylen-1,1-dithiolat das einzige zu **5b** vergleichbare Beispiel: H.-U. Hummel, H. Procher, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **79**, 537 (1986).
- [25] Vgl. z.B.R. Gompfer und H. Schaefer, *Chem. Ber.*, **100**, 591 (1967).
- [26] Vgl. hierzu auch H. Quast, M. Ach, M. K. Kindermann, P. Rademacher und M. Schindler, *Chem. Ber.*, **126**, 503 (1993) und dort zitierte Literatur.
- [27] H. Bohnen, Dissertation, Universität Tübingen (1995).
- [28] D. Garreau und J.-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **89**, 427 (1978).
- [29] S. Dümmling, E. Eichhorn, S. Schneider, B. Speiser und M. Würde, *Curr. Sep.*, **15**, 53 (1996).
- [30] G. Gritzner und J. Kůta, *Pure Appl. Chem.*, **56**, 461 (1984).
- [31] M. Rudolph, D. P. Reddy und S. W. Feldberg, *Anal. Chem.*, **66**, 89A (1994).
- [32] M. Rudolph in I. Rubinstein (Hrsg.), *Physical Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1995, S. 81.
- [33] K. Hu und D. H. Evans, *J. Phys. Chem.*, **100**, 3030 (1996).
- [34] W. Luo, S. W. Feldberg und M. Rudolph, *J. Electroanal. Chem.*, **368**, 109 (1994).