

Voltammetrische Charakterisierung des elektrochemischen Redoxverhaltens von N-Thiocarbamoyl-benzamidinen und 1,2,4-Thiadiazoliumsalzen

Markus Guttman*, Uwe Schröder und Lothar Beyer

Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig, D-04103 Leipzig, Germany

Zusammenfassung. Das elektrochemische Redoxverhalten der N-(Diethylamino-thiocarbamoyl)-benzamidine $\text{Et}_2\text{N-C(S)-N=C-(NHR)-Ph}$ (**1**: $R = \text{H}$; **2**: $R = n\text{-C}_3\text{H}_7$; **3**: $R = \text{Ph}$) und von 2,3-Diphenyl-5-diethylamino-1,2,4-thiadiazoliumiodid (**4**) bzw. -perchlorat (**5**) wurde mittels cyclischer Voltammetrie in ethanolischer Lösung an einer Glaskohlenstoffelektrode im Potentialbereich zwischen -1.2 V und $+1.5\text{ V vs. Ag/AgCl}$ untersucht. Der Mechanismus der irreversiblen anodischen Oxidation der Benzamidine **1–3** und die dabei gebildeten Produkte (1,2,4-Thiadiazoliumkationen bzw. 1,2,4-Thiadiazol) werden unmittelbar durch die am terminalen Benzamidinstickstoffatom gebundenen Substituenten R ($n\text{-C}_3\text{H}_7$, Ph, H) bestimmt. Im kathodischen Potentialbereich unterliegen die Benzamidine **1–3** einer irreversiblen reduktiven Spaltung, die ebenfalls direkt durch die N-gebundenen Substituenten R beeinflusst wird. Die Reduktionsprodukte, die indirekt elektrochemisch durch Vergleichsvoltammogramme identifiziert wurden, können an der Elektrodenoberfläche adsorbiert und anschließend wieder oxidiert werden. Das 1,2,4-Thiadiazoliumkation von **4** und **5** ist im untersuchten anodischen Potentialbereich redoxinert. Die bei **4** beobachteten Peaks resultieren aus den Redoxreaktionen der Iodidgegenionen. Jedoch wird das 1,2,4-Thiadiazoliumkation bei kathodischen Potentialen ebenfalls einer irreversiblen reduktiven Spaltung unterworfen, deren Mechanismus dem der substituierten Benzamidine **1–3** entspricht. Der für die charakterisierten Verbindungen **1–5** beschriebene elektrochemische Redoxmechanismus steht im Einklang mit bekannten Syntheseergebnissen.

Voltammetric Characterization of the Electrochemical Redox Behaviour of N-Thiocarbamoyl-benzamidines and 1,2,4-Thiadiazolium Salts

Summary. The electrochemical redox behaviour of N-(diethylamino-thiocarbamoyl)-benzamidines $\text{Et}_2\text{N-C(S)-N=C-(NHR)-Ph}$ (**1**: $R = \text{H}$; **2**: $R = n\text{-C}_3\text{H}_7$; **3**: $R = \text{Ph}$) and 2,3-diphenyl-5-diethylamino-1,2,4-thiadiazolium iodide (**4**) as well as of its perchlorate (**5**) was studied by cyclic voltammetry in ethanolic solution at a glassy carbon electrode between -1.2 V and $+1.5\text{ V vs. Ag/AgCl}$. The mechanisms for the irreversible anodic oxidation of the benzamidines **1–3** and the formed products (1,2,4-thiadiazolium cations or 1,2,4-thiadiazole) are influenced directly by the substituents bound to

* Corresponding author; present address: Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Materialforschung III, PF 3640, D-76021 Karlsruhe, Germany

the terminal benzamidine nitrogen atom. In the cathodic potential range, an irreversible reductive cleavage of the benzamidines **1–3** occurs which also depends on the N-bound substituents. The products of this reduction, which are identified indirectly electrochemically by comparing voltammograms, can be adsorbed on the electrode surface and reoxidized in the following anodic scan. The 1,2,4-thiadiazolium cation of **4** and **5** is redox inert in the investigated anodic potential range. The obtained anodic peaks in the case of **4** result from redox reactions of the iodide counter ions only. However, the 1,2,4-thiadiazolium cation is also subject of a reductive cleavage in a similar way to the mechanism which is proposed for the N-thiocarbamoyl-benzamidines **1–3**. The discussed electrochemical redox mechanisms of the characterized compounds **1–5** are compatible with known results of synthesis.

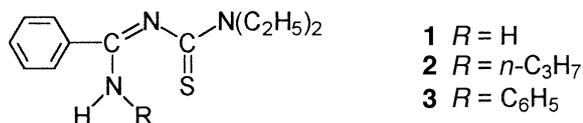
Keywords. Cyclic voltammetry; Redox mechanism; Glassy carbon electrode; N-Thiocarbamoyl-benzamidines; 1,2,4-Thiadiazolium salts.

Einleitung

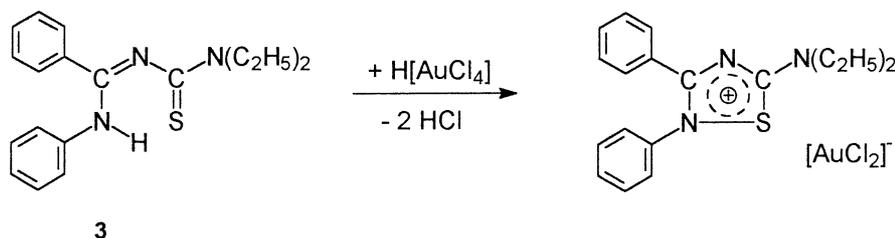
N-Thiocarbamoyl-benzamidine (Schema 1) sind synthetisch leicht zugängliche Verbindungen [1]. **1** und **3** bilden unter Deprotonierung als einfach negativ geladene Anionen Chelatkomplexe unter S,N-Koordination mit Ni(II), Cu(II), Co(III), Pd(II) [2], Tc(V) [3, 4] und Re(I/V) [5–7] sowie unter N,N-Koordination mit Gd(III) und Sm(III) [8]. Gegenüber Ag(I) [9] und Au(I) [10] fungieren sie unter S-Koordination als monodentate Neutralliganden.

N-Thiocarbamoyl-benzamidine haben sich als geeignete Extraktionsmittel zur Flüssig-Flüssig-Extraktion von Gold aus wäßrig-salzsaurer Lösungen erwiesen [11, 12]. Das elektrochemische Redoxverhalten von Amidinen bzw. Benzamidinen wurde bisher nur an wenigen Beispielen untersucht. Bei polarographischen Studien [13, 14] wurde festgestellt, daß N-arylsubstituierte Amidine bei stark negativen Potentialen unter NH₃-Austritt in einem irreversiblen Vierelektronenprozeß zu Aminen reduziert werden, daß aliphatische Analoga dieser Elektroreduktion nicht zugänglich sind, und daß diese Reduktionsreaktionen zur elektrochemischen Erzeugung von Iminoradikalen und -anionen als organische Synthone ausgenutzt werden können [15]. Außerdem sind auch cyclische Amidine polarographisch charakterisiert worden [16, 17].

Daoust und *Lessard* beschrieben neben der Synthese vorrangig das voltammetrische Verhalten einer Vielzahl N-alkyl- und N-arylsubstituierter Amidine sowie deren Hydrochloride [18]. Bei der Untersuchung von Lösungen der N-arylsubstituierten Amidine in Acetonitril wurde bei Einsatz einer Glaskohlenstoffelektrode ein Oxidationspeak bei +0.7 V vs. Ag/Ag⁺ und ein Reduktionspeak bei –3.00 V vs. Ag/Ag⁺ beobachtet. Zusätzlich wurde eine starke Passivierung der Elektrodenoberfläche auf Grund der oxidativen Bildung von Amidinooligomeren bzw. -polymeren registriert.



Schema 1. Strukturformel der N-Thiocarbamoyl-benzamidine **1–3**



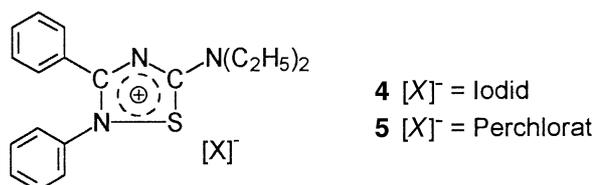
Schema 2. Oxidation von N-Diethylaminothiocarbonyl-N'-phenyl-benzamidin (**3**)

Über das elektrochemische Redoxverhalten von N-Thiocarbamoyl-benzamidinen wurde bisher nur von *Barbier et al.* im Zusammenhang mit Studien zur spektroskopischen und elektrochemischen Charakterisierung von Cu(II)-, Ni(II)- und Co(III)-Komplexen berichtet [19]. Aus diesen kann entnommen werden, daß die freien Liganden im Bereich zwischen -0.3 V und $+0.9$ V vs. Ag/AgCl/LiCl_(sat) in DMF an einer Platin-Elektrode keiner Redoxreaktion unterliegen.

Aus den Untersuchungen von *Schröder et al.* zur Umsetzung der N-(Diethylaminothiocarbonyl)-benzamide **2** und **3** mit H[AuCl₄] im molaren Verhältnis 1:1 geht hervor, daß diese Benzamide unter Reduktion von Gold(III) zu 1,2,4-Thiadiazoliumkationen oxidiert werden, welche als Dichloraurate(I) isoliert werden (Schema 2) [20].

Im Bezug auf diese Oxidationsreaktionen sei auch auf Arbeiten von *Liebscher et al.* verwiesen, in welchen die Darstellung von 1,2,4-Thiadiazoliumsalzen durch Oxidation von N-Thiocarbamoyl-benzamidinen mit H₂O₂ oder I₂ beschrieben wird [21, 22]. Im Gegensatz zu substituierten 1,2,3-Thiadiazolen [23] bzw. 1,3,4-Thiadiazolen [24] sind bisher keine Studien zum elektrochemischen Redoxverhalten der 1,2,4-Thiadiazole sowie der 1,2,4-Thiadiazolium-Salze (Schema 3) bekannt geworden.

Unsere Intention war, zu untersuchen, ob und zu welchen Produkten die Oxidation der N-Thiocarbamoyl-benzamide auf elektrochemischem Weg vollzogen werden kann. Darüber hinaus erschienen im Zusammenhang mit weiterführenden Arbeiten [28, 29] Vertreter dieser Verbindungsklasse als potentielle Modifizierungsreagenzien für Festelektroden, insbesondere Kohlepastelektroden, geeignet [25, 26]. Somit war im Hinblick auf den späteren Einsatz als Modifier und die Aufklärung von Elektrodenreaktionen an den modifizierten Elektroden die voltammetrische Charakterisierung des Redoxverhaltens der N-Thiocarbamoyl-benzamide **1–3** sowie der 1,2,4-Thiadiazolium-Salze **4** und **5** von Interesse.



Schema 3. Strukturformel der 1,2,4-Thiadiazoliumsalze **4** und **5**

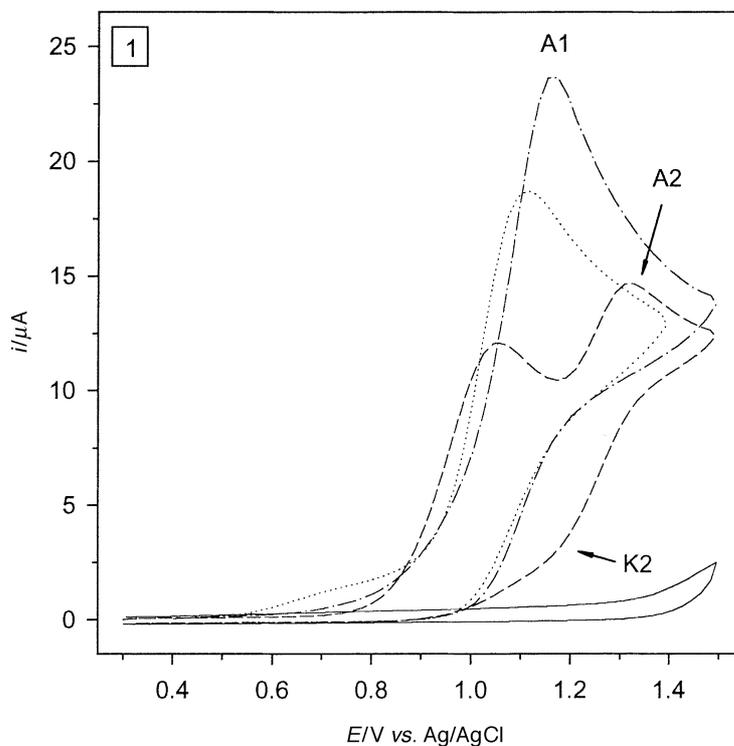


Abb. 1. Voltammogramme $+0.3\text{ V} \rightarrow +1.5\text{ V} \rightarrow +0.3\text{ V}$ der Benzamide **1–3** ($c \sim 3.2 \cdot 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) an einer GCE in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (0.1 M TBAP) mit $20\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; —: Grundkurve ohne **1–3**, - - -: Verb. **1**,: Verb. **2**, - · - · - ·: Verb. **3**

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1 enthält Voltammogramme der N-Thiocarbamoyl-benzamide **1–3**, die im positiven Potentialbereich aufgenommen wurden. Für **2** und **3** wird unabhängig vom Startpotential ein Oxidationspeak A1 und kein Reduktionspeak registriert. Bei **3** tritt der Peak A1 bei $+1.16\text{ V}$ auf, für **2** liegt er bei $+1.10\text{ V}$ und weist bei gleicher Konzentration einen geringeren Peakstrom auf. In den Voltammogrammen von **1** werden demgegenüber zwei ausgeprägte Oxidationspeaks A1 bei $+1.05\text{ V}$ und A2 bei $+1.32\text{ V}$ beobachtet. Außerdem lassen die Kurvenform bzw. die deutliche Abweichung des kathodischen Scans gegenüber **2** und **3** für **1** bei K2 eine Reduktion vermuten. Für **1** ist bei gleicher molarer Konzentration die Summe aus den Peakflächen von A1 und A2 stets etwa genauso groß wie die Peakfläche von A1 bei **3**.

Wenn bei **1** die Scangeschwindigkeit auf 10 bzw. $5\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ verringert (Abb. 2) oder die Elektrode länger als 30 s bei $+1.5\text{ V}$ polarisiert wird (ohne Abb.), ist im kathodischen Scan die Stromabweichung K2 bei gleichem Potential ($+1.20\text{ V}$), aber ausgeprägter, zu erkennen. Werden für **1** mehrere Zyklen im positiven Potentialbereich (bis $+1.5\text{ V}$) aufgenommen, ohne daß dazwischen die Elektrode poliert wird (ohne Abb.), so kann mit zunehmender Zyklenzahl und unabhängig von der Scangeschwindigkeit eine anodische Verschiebung des Peakpotentials und

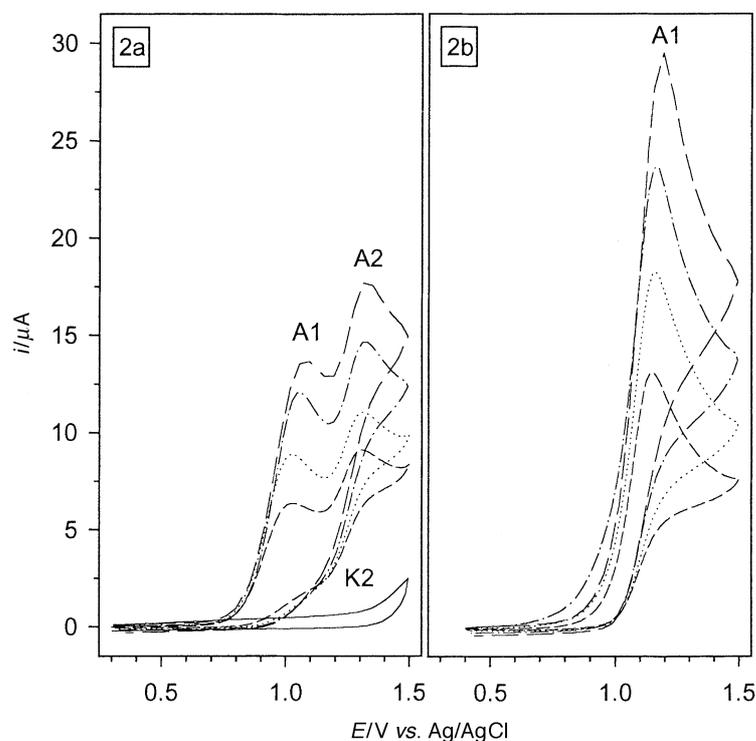


Abb. 2. Voltammogramme $+0.3\text{ V} \rightarrow +1.5\text{ V} \rightarrow +0.3\text{ V}$ der Benzamide **1** (2a) und **3** (2b) ($c \sim 3.2 \cdot 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) an einer GCE in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (0.1 M TBAP); —: Grundkurve ohne **1** bzw. **3**, - - - : $5\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, ······ : $10\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, - · - · - : $20\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, - - - - : $40\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

eine Abnahme des Peakstroms von A1 beobachtet werden. Nach fünf Zyklen ist A1 nur noch als schwacher Oxidationsstrom bei $+1.13\text{ V}$ erkennbar. Dagegen sind Peakpotential und -strom von A2 unabhängig von der Anzahl der aufgenommenen Zyklen.

Der Zusammenhang zwischen den Peakströmen der Oxidationspeaks A1 bzw. A2 und der gewählten Scangeschwindigkeit für die Benzamide **1** und **3** kann aus Abb. 2 entnommen werden. Dabei ergibt sich zwischen 2.5 und $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ sowohl für **1** (Peaks A1 und A2) als auch für **3** (Peak A1) eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Peakstrom (bzw. der Peakfläche) und der Wurzel der Scangeschwindigkeit.

Abbildung 3a zeigt Voltammogramme von **3**, die bei 0 V mit einem kathodischen Scan beginnen. Es ist ein ausgeprägter Reduktionspeak K3 bei -0.83 V zu erkennen, und im folgenden anodischen Scan tritt zusätzlich zu A1 ein weiterer Oxidationspeak A3 bei $+0.5\text{ V}$ auf. Dessen Peakstrom nimmt mit kathodischer Verschiebung des kathodischen Umkehrpotentials (E_{UKP1}) von -0.5 V nach -1.2 V deutlich zu. Simultan verringert sich der Peakstrom von A1 geringfügig, und das Peakpotential wird etwas anodisch verschoben. Für **2** zeigt sich ein ähnliches Verhalten (ohne Abb.), jedoch liegt der Peak A3 hier bei $+0.75\text{ V}$ und ist weniger deutlich ausgeprägt. Die Ausbildung des Reduktionspeaks K3 und dessen Peakstrom werden dagegen nur unwesentlich vom anodischen Umkehrpotential (E_{UKP2}) beeinflusst.

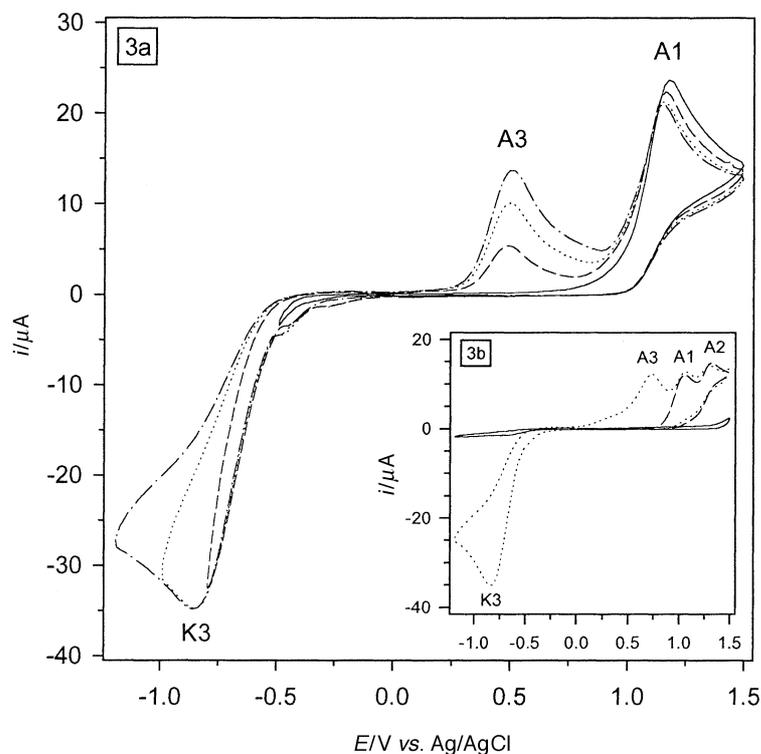


Abb. 3. Voltammogramme der Benzamidine **3** (3a) und **1** (3b) ($c \sim 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) an einer GCE in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (0.1 M TBAP) mit $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; a) $0 \text{ V} \rightarrow E_{\text{UKP1}} \rightarrow +1.5 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$; —: $E_{\text{UKP1}} - 0.5 \text{ V}$, - - - -: $E_{\text{UKP1}} - 0.8 \text{ V}$, ······: $E_{\text{UKP1}} - 1.0 \text{ V}$, ······: $E_{\text{UKP1}} - 1.2 \text{ V}$; b) —: Grundkurve ohne **1**, $0 \text{ V} \rightarrow +1.5 \text{ V} \rightarrow -1.2 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$, - - - -: mit **1**, $+0.3 \text{ V} \rightarrow +1.5 \text{ V} \rightarrow +0.3 \text{ V}$, ······: mit **1**, $0 \text{ V} \rightarrow -1.2 \text{ V} \rightarrow +1.5 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$

Wenn für **1** ein voltammetrischer Zyklus bei 0 V mit einem kathodischen Scan beginnend aufgenommen wird, dann ergibt sich das in Abb. 3b dargestellte Voltammogramm. Bei -0.82 V wird der Reduktionspeak K3 registriert, und im anschließenden anodischen Scan ist ebenfalls ein weiterer Oxidationspeak A3 bei $+0.7 \text{ V}$ zu erkennen. Auch bei **1** wird dieser Peak A3 erst bei einem kathodischen Umkehrpotential $E_{\text{UKP1}} < -0.5 \text{ V}$ beobachtet. Die kathodische Verschiebung von E_{UKP1} führt im anodischen Scan außerdem zu einer anodischen Verschiebung und einer geringen Peakstromzunahme sowohl von A1 als auch von A2.

Das Redoxverhalten des 1,2,4-Thiadiazoliumsalses DPDEAT-Iodid **4** ist den Voltammogrammen in den Abb. 4a und 4b zu entnehmen. Im anodischen Scan werden unabhängig vom Startpotential die Oxidationspeaks I_{OP1} bei $+0.57 \text{ V}$ sowie I_{OP2} bei $+0.75 \text{ V}$ beobachtet, aber keine weiteren Oxidationspeaks bei Potentialen $> +0.8 \text{ V}$. Im kathodischen Scan ist neben dem wenig ausgeprägten Reduktionsstrom I_{RP2} bei $+0.65 \text{ V}$ vor allem der breite Reduktionspeak I_{RP1} bei $+0.15 \text{ V}$ zu erkennen. Das Auftreten dieses Peaks I_{RP1} ist offenbar eine Folge der vorangehenden Oxidationen I_{OP1} und I_{OP2} , was aus dem Vergleich der Voltammogramme (mit unterschiedlichem Startpotential) in Abb. 4b folgt. Im kathodischen Potentialbereich wird, wie bei **1–3** (siehe Abb. 3), der ausgeprägte

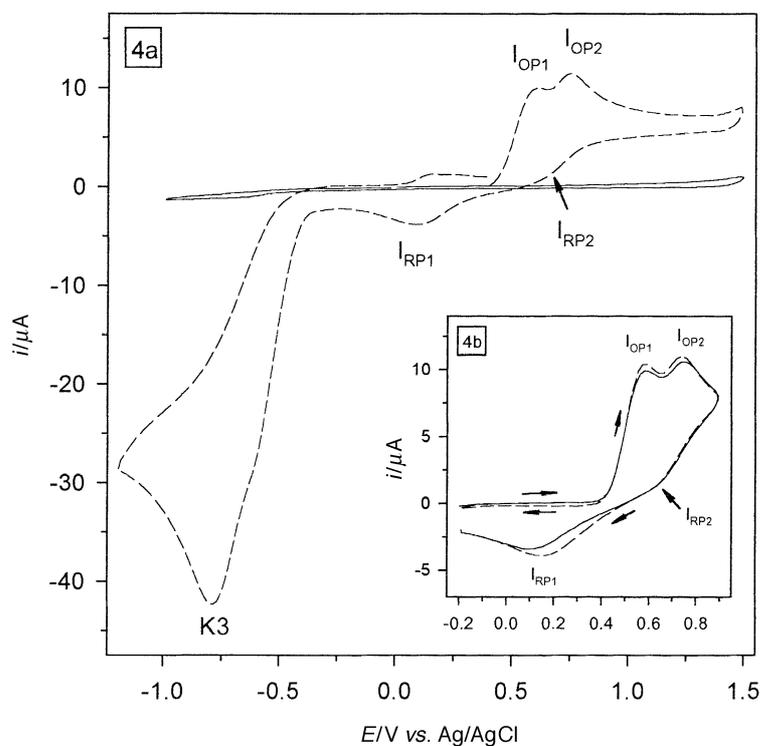


Abb. 4. Voltammogramme von *DPDEAT*-Iodid (**4**; $c \sim 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) an einer GCE in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (0.1 M TBAP) mit $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; a) —: ohne **4**, $0 \text{ V} \rightarrow +1.5 \text{ V} \rightarrow -1.0 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$, - - -: mit **4**, $+0.4 \text{ V} \rightarrow +1.5 \text{ V} \rightarrow -1.2 \text{ V} \rightarrow +0.4 \text{ V}$; b) —: mit **4**, $-0.2 \text{ V} \rightarrow +0.9 \text{ V} \rightarrow -0.2 \text{ V}$, - - -: mit **4**, $+0.4 \text{ V} \rightarrow -0.2 \text{ V} \rightarrow +0.9 \text{ V} \rightarrow -0.2 \text{ V}$

Reduktionspeak K3 bei -0.78 V beobachtet, dessen Peakstrom ebenfalls in dem für **1–3** registrierten Bereich liegt.

Um den Einfluß der mit Verbindung **4** in die ethanolische Lösung eingebrachten Iodidionen auf die beobachteten elektrochemischen Reaktionen nachzuweisen, wurde bei konstanter Konzentration der Thiadiazoliumkationen die Konzentration der Iodidionen durch Zugabe von Tetrabutylammoniumiodid zur Meßlösung erhöht. Aus den Voltammogrammen in Abb. 5 ist zu erkennen, daß aus einer Erhöhung der Iodidionenkonzentration eine deutliche Zunahme der Peakströme und eine geringe anodische Verschiebung der Potentiale der Peaks I_{OP1} und I_{OP2} resultiert. Für den Reduktionspeak I_{RP1} sind eine leichte kathodische Verschiebung des Potentials und ebenfalls eine Zunahme des Peakstroms charakteristisch (Abb. 5). Dagegen bleiben Strom und Potential des Peaks K3 bei Variation der Iodidkonzentration nahezu unverändert (ohne Abb.).

Im Gegensatz zu **4** weisen die Voltammogramme von *DPDEAT*-Perchlorat **5** bei positiven Potentialen weder Oxidations- noch Reduktionspeaks auf (Abb. 6a). Werden die Untersuchungen dagegen auf den negativen Potentialbereich ausgedehnt, so werden wiederum der Reduktionspeak K3 bei -0.81 V (Peakstrom nahezu identisch zu **4** bzw. **1–3**) sowie im folgenden anodischen Scan zwei ausgeprägte Oxidationspeaks P_{OP1} und P_{OP2} registriert (Abb. 6b). Es zeigt sich eine

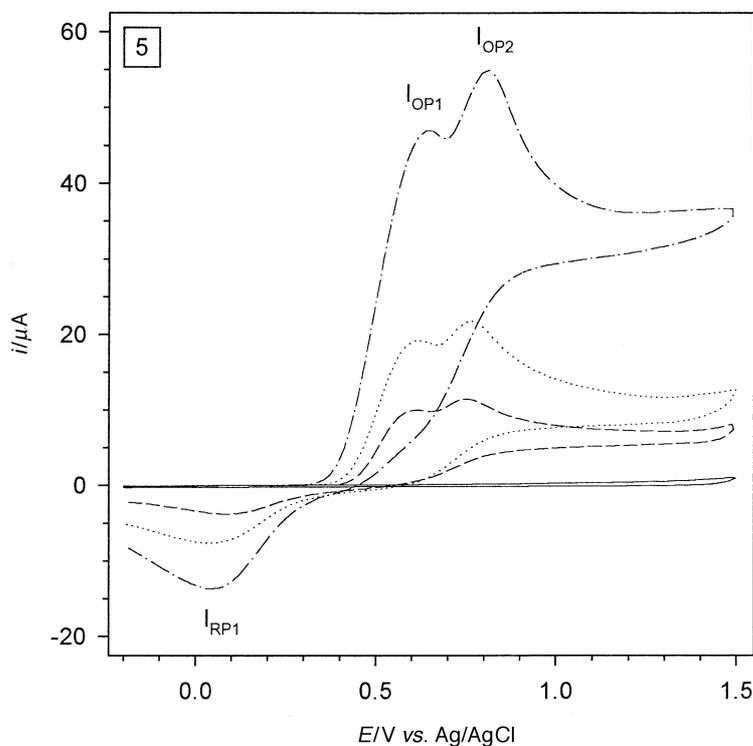


Abb. 5. Voltammogramme $-0.2\text{ V} \rightarrow +1.5\text{ V} \rightarrow -0.2\text{ V}$ von *DPDEAT*-Iodid (**4**, $c \sim 3.0 \cdot 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) an einer GCE in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (0.1 M TBAP) mit $20\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ nach Zugabe von *TBAI* zur Meßlösung; —: Grundkurve ohne **4**, ohne *TBAI*; - - - -: mit **4**, ohne *TBAI*; ······: mit **4**, mit *TBAI* ($c \sim 2.95 \cdot 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$); - · - · - ·: mit **4**, mit *TBAI* ($c \sim 12 \cdot 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

deutliche Übereinstimmung der Peakpotentiale von P_{OP1} ($+0.46\text{ V}$) und P_{OP2} ($+1.02\text{ V}$) für das Thiadiazoliumsalz **5** mit den Potentialen der Oxidationspeaks A3 ($+0.5\text{ V}$) für **3** und A1 ($+1.05\text{ V}$) für das unsubstituierte Benzamidin **1**. Eine Veränderung der Konzentration der Perchlorationen in der ethanolischen Lösung wirkte sich nicht auf das voltammetrische Verhalten von **5** aus.

Elektrochemisches Redoxverhalten der N-Thiocarbamoyl-benzamidine

Aus den in Abb. 1 enthaltenen Voltammogrammen läßt sich entnehmen, daß sich das Oxidationsverhalten von **1** deutlich von **2** und **3** unterscheidet und die am terminalen Benzamidinstickstoffatom unsubstituierte Verbindung **1** einem anderem elektrochemischen Oxidationsmechanismus unterliegt als die an diesem Atom substituierten Verbindungen **2** und **3**.

Für **2** und **3** sollte A1 in Übereinstimmung mit den bei Umsetzungen dieser Verbindungen mit chemischen Oxidationsmitteln gemachten Beobachtungen [21, 22, 29] aus der irreversiblen Oxidation des Benzamidins zum 1,2,4-Thiadiazoliumkation **2a** bzw. **3a** resultieren.

Die unter Abgabe von zwei Elektronen und einem Proton in einer schnellen Oxidationsreaktion gebildeten stabilen 1,2,4-Thiadiazoliumkationen (Schema 4)

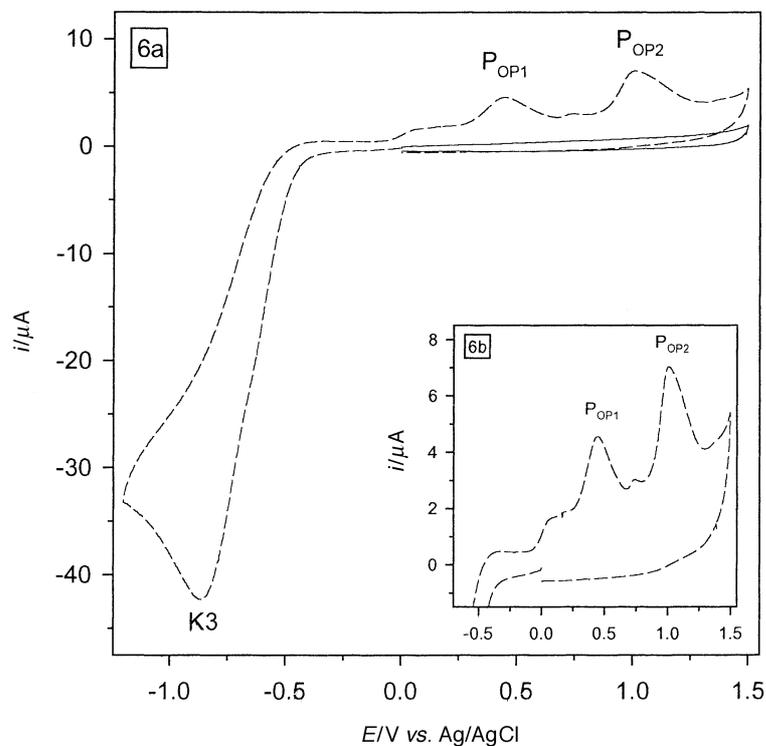
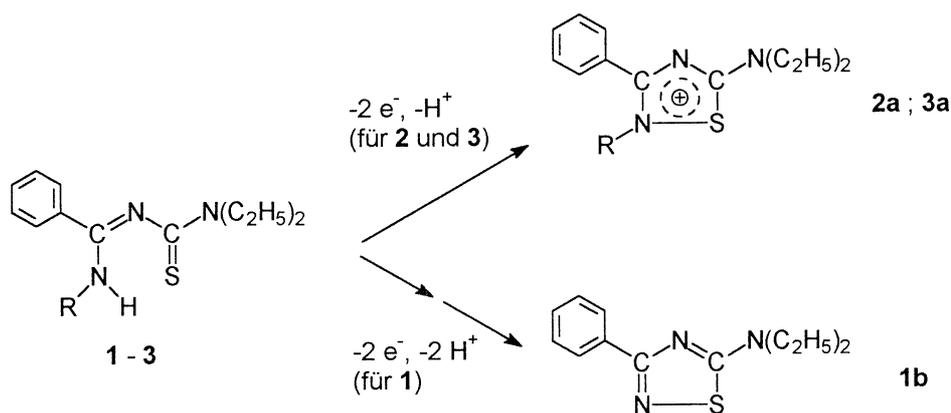


Abb. 6. Voltammogramme von DPDEAT-Perchlorat (**5**, $c \sim 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) an einer GCE in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (0.1 M TBAP) mit $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; a) —: mit **5**, $0 \text{ V} \rightarrow +1.5 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$; - - -: mit **5**, $0 \text{ V} \rightarrow -1.2 \text{ V} \rightarrow +1.5 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$; b) - - - -: mit **5**, Ausschnitt aus $0 \text{ V} \rightarrow -1.2 \text{ V} \rightarrow +1.5 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$



Schema 4. Elektrochemisch initiierte Oxidationsreaktionen der N-Thiocarbamoyl-benzamide **1–3**

werden nach ihrer Bildung unmittelbar in die ethanolische Lösung diffundieren, wobei die Perchlorationen als Gegenionen wirken. Diese Schlußfolgerung und die Ableitung einer diffusionskontrollierten irreversiblen Oxidationsreaktion folgt u.a. aus der linearen Abhängigkeit der Peakströme von A_1 von der Quadratwurzel der Scangeschwindigkeit (Abb. 2).

Die oxidative Bildung eines Disulfans über das im Benzamidinmolekül enthaltene Schwefelatom, wie sie bei den verwandten N-Benzoylthioharnstoffen bzw. bei den N-Benzoyldithiocarbamidsäureestern bei voltammetrischen Untersuchungen beobachtet worden ist [28, 29, 31], wird für die hier untersuchten N-Thiocarbamoyl-benzamide **1–3** nicht registriert.

Aus den Voltammogrammen in Abb. 1 folgt weiterhin, daß die Oxidation von **1** im Gegensatz zu **2** und **3** in zwei getrennten Stufen abläuft. Es treten zwei Peaks (A1, A2) auf, deren Summe aus den Peakflächen etwa gleichgroß ist der Peakfläche von A1 bei der Oxidation von **3** innerhalb eines anodischen Zyklus (+0.3 V → +1.5 V → +0.3 V). **1** wird zunächst unter Abgabe eines Elektrons und eines Wasserstoffatoms zu einem Zwischenprodukt oxidiert (Peak A1), welches – im Gegensatz zu den 1,2,4-Thiadiazoliumkationen **2a** und **3a** – jedoch nicht hinreichend stabilisiert ist und sofort unter Abgabe eines weiteren Elektrons und eines weiteren Protons (Peak A2) das 3-Phenyl-5-diethylamino-1,2,4-thiadiazol **1b** als stabiles Endprodukt der Oxidation bildet. Nach der Bildung bleibt **1b** als ungeladenes Molekül an der Elektrodenoberfläche adsorbiert und wird bei K2 wieder reduziert. Die Bildung von **1b**, verbunden mit der Adsorption, und die anschließende Reduktion bei K2 läßt sich u.a. auch aus der beobachteten Zunahme des Stroms von K2 nach anodischer Vorbehandlung der Elektrode bei +1.5 V ableiten.

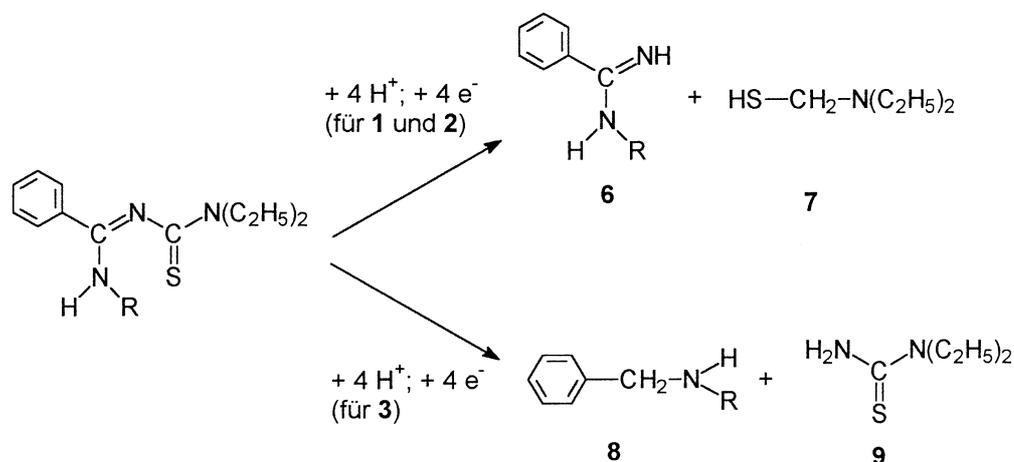
Eine bevorzugte Bildung des 3,5-disubstituierten 1,2,4-Thiadiazols **1b** als Endprodukt der Oxidation von **1** wird auch durch eine Beobachtung am Nickel(II)-Komplex von Thiobenzoylbenzamidin ($\text{Ni}[\text{Ph-C(S)-N=C(NH)-Ph}]_2$) gestützt, wo als Folge einer intramolekularen Oxidation 3,5-Diphenyl-1,2,4-thiadiazol entsteht und nachgewiesen werden konnte [32].

Nach den für A1 bei gleicher Konzentration der Benzamide **1–3** registrierten Peakströmen zu urteilen, ist die bei A1 gebildete Spezies (**1a–3a**) im Fall der phenylsubstituierten Verbindung **3** am stärksten stabilisiert, im Fall der unsubstituierten Verbindung **1** am geringsten. Die Lage der Peakpotentiale für A1 zeigt, daß die Oxidation von **1** am leichtesten möglich ist und bei Einführung von Substituenten am Benzamidinstickstoff stärker gehemmt wird (anodische Verschiebung von A1 für **2** und **3**).

Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß sich auch die Oxidation von **2** und **3** nach einem Zweistufenmechanismus vollzieht, die elektrochemischen Reaktionen jedoch sehr schnell hintereinander ablaufen und die beiden resultierenden Peaks im Voltammogramm nur als ein Peak abgebildet werden.

Für den Oxidationsmechanismus von **1–3** bleibt der deutliche Unterschied von **1** gegenüber **2** und **3** festzuhalten, der unmittelbar auf die weitaus geringere Stabilität des postulierten 2-unsubstituierten 3-Phenyl-5-diethylamino-1,2,4-thiadiazolium-Kations im Vergleich zu den in 2-Stellung substituierten Vertretern **2a** bzw. **3a** zurückzuführen ist. Ein Hinweis darauf ist auch der präparative Befund, wonach bei Umsetzungen der N-Thiocarbamoyl-benzamide **1–3** mit Gold(III) das 1,2,4-Thiadiazoliumkation von **1** nur unter ganz speziellen Bedingungen als Chlorid-Tetrachloraurat(III)-Mischsalz erhalten wurde, während von **2** bzw. **3** stabile Dichloraurate(I) in der Form von $[\mathbf{2a}]AuCl_2$ bzw. $[\mathbf{3a}]AuCl_2$ isoliert werden konnten [20].

Weiterhin wurde bei den durchgeführten voltammetrischen Studien nur bei **1** beobachtet, daß sich bei Aufnahme mehrerer Zyklen im positiven Potentialbereich



Schema 5. Elektrochemisch initiierte Reduktionsreaktionen der N-Thiocarbamoyl-benzamide **1–3**

ein dünner Film auf der Elektrodenoberfläche abschied. Bei diesem Film handelt es sich vermutlich um Amidinpolymere^a, deren Bildung bereits von anderen Autoren beschrieben wurde [18].

Weil die Voltammogramme der untersuchten Benzamide **1–3** bei fast gleichem Potential zwischen -0.81 und -0.83 V einen Reduktionspeak K3 mit nahezu identischem Peakstrom aufweisen, ist zunächst auf einen ähnlichen Reduktionsmechanismus zu schließen. Allerdings folgt aus den verschiedenen Peakpotentials für den nach der Reduktion K3 im anodischen Scan auftretenden Peak A3, für **3** einerseits und für **1** und **2** andererseits, daß bei K3 unterschiedliche Reduktionsprodukte gebildet werden.

In Anlehnung an den in der Literatur beschriebenen Mechanismus für die Reduktion von Amidinen [13, 14] resultiert der bei **3** beobachtete Reduktionspeak K3 aus der irreversiblen reduktiven Spaltung des phenylsubstituierten Moleküls zum sekundären Amin **8** und N,N-Diethylthioharnstoff **9** (Schema 5).

Letzterer bleibt an der Elektrodenoberfläche adsorbiert und wird im anschließenden anodischen Scan bei A3 zum Disulfan oxidiert. Das Oxidationspotential von A3 ist nahezu identisch mit der bereits in der Literatur beschriebenen Oxidation von unsubstituiertem Thioharnstoff an einer Glaskohlenstoffelektrode [34].

Um die elektroduktive Bildung des N,N-disubstituierten Thioharnstoffs nachzuweisen, wurde in einem Versuch eigens präparierter N,N-Diethylthioharnstoff **9** zur Meßlösung, welche **3** enthielt, gegeben. In den anschließend aufgenommenen Voltammogrammen ergab sich neben einer geringen Zunahme des Peakstroms von K3 vor allem eine deutliche Zunahme des Peakstroms von A3; zusätzliche Peaks traten nicht auf. Diese Beobachtungen unterstützen somit den für **3** vorgeschlagenen Reduktionsmechanismus.

^a Die Abscheidung von dünnen Filmen wurde in noch stärkerem Ausmaß bei der elektrochemischen Charakterisierung von bisidentaten N-Thiocarbamoyl-benzamidinen beobachtet [33]

1 und **2** werden in Lösung dagegen bei K3 unter Bildung eines Benzamidins **6** sowie von (Diethylamino)-methylmercaptan **7** ebenfalls irreversibel reaktiv gespalten (Schema 5). Dies folgt u.a. aus einem Vergleich mit Literaturangaben zur elektrochemischen Oxidation von Benzamidinen [18]. Die dort untersuchten, den Verbindungen **6** strukturanalogen, Benzamide weisen Oxidationspotentiale im gegenüber **3** um ~ 200 bis 250 mV anodisch verschobenen Potentialbereich von A3 für **1** und **2** auf. Das bedeutet, daß A3 für **1** und **2** eine Folge der Oxidation der bei K3 gebildeten und an die Elektrodenoberfläche adsorbierten Benzamide **6** ist.

Die für die in den Schemata 4 und 5 formulierten Redoxreaktionen benötigten Protonen sollten von den an der Elektrodenreaktion nicht beteiligten Benzamidinmolekülen oder aus dem Lösungsmittel stammen. Weiterführende elektrochemische Untersuchungen zur Aufklärung der *pH*-Abhängigkeit der Redoxreaktionen der N-Thiocarbamoyl-benzamide **1–3** sind vorgesehen.

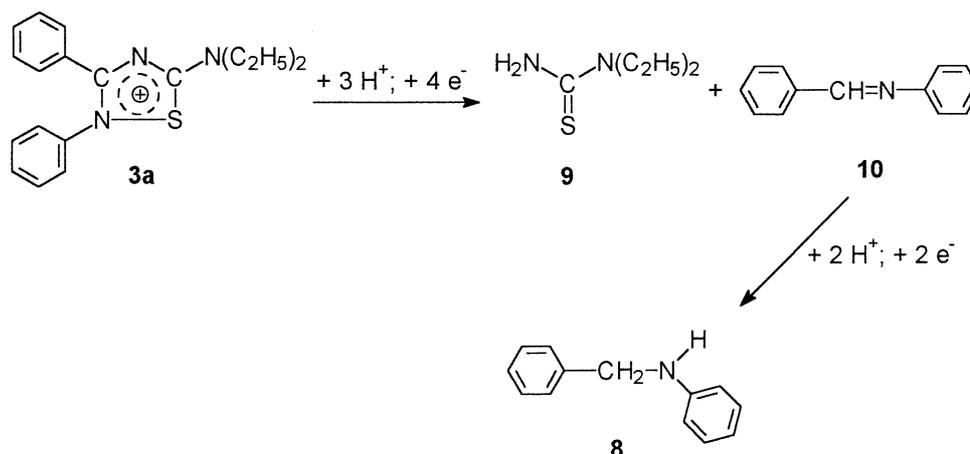
Insgesamt kann festgestellt werden, daß die Substituenten (H, Alkyl oder Aryl) am Benzamidinstickstoff neben dem bereits bekannten Einfluß auf präparative Umsetzungen [20] auch einen entscheidenden Einfluß auf die elektrochemischen Oxidations- bzw. Reduktionsreaktionen der N-Thiocarbamoyl-benzamide ausüben.

Elektrochemisches Redoxverhalten von 1,2,4-Thiadiazoliumsalzen

Wie dem Vergleich der Voltammogramme in Abb. 4 und 6 entnommen werden kann, unterliegt das für die beiden Verbindungen **4** und **5** identische 2,3-Diphenyl-5-diethylamino-1,2,4-thiadiazoliumion **3a** bei positiven Potentialen keiner elektrochemischen Reaktion, d.h. die in den Voltammogrammen von **4** in diesem Bereich auftretenden Redoxpeaks (siehe Abb. 4a und 4b) resultieren ausschließlich aus Reaktionen der Iodidgegenionen. Die Redoxstabilität des Kations **3a** bei positiven Potentialen ist nicht überraschend, weil es ein sehr stabiles Oxidationsprodukt der N-Thiocarbamoylbenzamide ist. So wurde auch bei der elektrochemischen Charakterisierung von 1,2,4-Thiadiazolium-dichloroauraten(I) bzw. -tetrachloroauraten(III) registriert, daß alle im positiven Potentialbereich beobachteten Peaks aus Redoxreaktionen der Dichloroaurat(I)- bzw. Tetrachloroaurat(III)-Ionen resultieren [35]. Die außerordentliche Stabilität der 1,2,4-Thiadiazoliumkationen gegenüber einer Reduktion ist bereits bei präparativen Untersuchungen festgestellt worden [36].

Daß die Redoxpeaks I_{OP1} und I_{OP2} sowie I_{RP1} und I_{RP2} auf Reaktionen der Iodidgegenionen zurückzuführen sind, konnte durch eine Erhöhung der Iodidkonzentration in der Meßlösung infolge Zugabe von Tetrabutylammoniumiodid (*TBAI*) und der daraus resultierenden Zunahme der Peakströme nachgewiesen werden (siehe Abb. 5). Weil jedoch das komplexe elektrochemische Verhalten des Systems Iodid/Iod nicht Gegenstand der hier vorgestellten voltametrischen Studien war, wird auf eine Diskussion der Reaktionen an dieser Stelle verzichtet und auf die Literatur zum Redoxverhalten von Iodid/Iod an unmodifizierten bzw. modifizierten Kohlenstoffelektroden verwiesen ([37] und dort zitierte Literatur).

Das fast identische Potential des Reduktionspeaks K3 bei **4** und **5** sowie bei **1–3** weist darauf hin, daß sich die elektrochemische Reduktion des 1,2,4-Thiadiazoliumkations **3a** nach einem ähnlichen Mechanismus vollzieht wie die Reduktion



Schema 6. Elektrochemisch initiierte Reduktionsreaktionen des substituierten 1,2,4-Thiadiazoliumkations **3a**

der N-Thiocarbamoyl-benzamide. Es wird angenommen, daß auch der Heterocyclus einer irreversiblen reduktiven Spaltung unterliegt (Schema 6).

Diese Annahme folgt u.a. aus dem Auftreten der Oxidationspeaks P_{OP1} und P_{OP2} bei **5** im anodischen Scan nach der Reduktion K3. Während P_{OP1} wie A3 (in Abb. 3) aus der Oxidation des bei der Reduktion gebildeten N,N-Diethylthioharnstoffs (**9**) resultiert, sollte P_{OP2} von der Oxidation weiterer an der Elektrodenoberfläche adsorbierter Reduktionsprodukte (wie z.B. des Azomethins **10** oder des sekundären Amins **8**) stammen. Daß P_{OP1} und P_{OP2} bei **4** nicht beobachtet werden, ist die Folge einer Überlagerung der Peaks durch die elektrochemische Oxidation der Iodidionen.

Die Ergebnisse der voltammetrischen Charakterisierung der N-Thiocarbamoyl-benzamide lassen den Schluß zu, daß sich diese Verbindungen außer durch synthetische Methoden [20–22] auch mittels anodischer Oxidation in 1,2,4-Thiadiazoliumsalze bzw. 1,2,4-Thiadiazol umwandeln lassen. Für die umfassende Aufklärung der Redoxmechanismen (Einfluß des *pH*-Wertes auf die Redoxreaktionen) und zur präparativen Darstellung der 1,2,4-Thiadiazoliumsalze durch Elektrolyse sind weiterführende elektrochemische Untersuchungen notwendig.

Die in ethanolischer Lösung erhaltenen Ergebnisse widerlegen die von *Barbier et al.* auf der Grundlage von Untersuchungen in *DMF* getroffene Aussage [19], daß unsubstituierte sowie substituierte N-Thiocarbamoyl-benzamide elektrochemisch redoxinerte Verbindungen darstellen.

Ein geplanter Einsatz der charakterisierten Substanzen als Modifizierungsreagenzien für Festelektroden und somit zur Immobilisierung von Metallionen an den modifizierten Elektroden ist auf Grund der auf den Bereich zwischen -0.6 V und $+0.8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ begrenzten Redoxstabilität nur mit Einschränkungen möglich. Die Bildung stabiler Komplexverbindungen mit Gold(I/III) [10, 20] und das charakterisierte elektrochemische Redoxverhalten stellen allerdings günstige Voraussetzungen für zukünftige Untersuchungen mit benzamidinmodifizierten Kohlepastelektroden zur Anreicherung und elektroanalytischen Bestimmung von Gold(I/III) dar.

Experimentelles

Synthese der untersuchten Verbindungen

Die N-Thiocarbamoyl-benzamidine **1–3** wurden nach Literaturangaben dargestellt [1,10]. Die noch nicht beschriebenen 1,2,4-Thiadiazoliumsalze **4** und **5** wurden analog der Vorschrift [22] synthetisiert und anschließend zweimal aus Ethanol umkristallisiert.

2,3-Diphenyl-5-diethylamino-1,2,4-thiadiazolium-iodid (**4**; DPDEAT-Iodid)

$C_{18}H_{20}IN_3S$ ($M = 437.32$); Ausbeute: 65%; Schmp.: 193–194°C (Ethanol); ber.: C 49.43, H 4.61, N 9.61, S 7.33; gef.: C 49.31, H 4.53, N 9.49, S 6.95; 1H -NMR: $\delta = 7.54$ – 7.39 (m, 8H, Ph), 7.27 (t, 2H, *m*-Ph), 3.94 (q, 2H, CH_2), 3.62 (q, 2H, CH_2), 1.40 (t, 3H, CH_3), 1.38 (t, 3H, CH_3) ppm; ^{13}C -NMR: $\delta = 176.3$ (CS), 168.7 (CN), 134.6, 133.8, 131.9, 131.3, 131.1, 129.4, 128.1, 126.3 (Ph), 51.9, 47.2 (CH_2), 13.7, 12.3 (CH_3) ppm; MS (El, 70 eV): m/z (Fragmentation, rel. Int. in %) = 310 ($M^+ - I$, 41), 254 ($M^+ - (2 C_2H_4, I)$ 20), 239 ($M^+ - (NEt_2, I) + H$, 24), 219 ($M^+ - (PhN, I)$, 33), 207 ($M^+ - (PhCN, I)$, 15), 180 ($(PhCNPh)^+$, 75), 104 ($(PhCNH)^+$, 20), 77 (Ph^+ , 58); IR: $\nu = 1607$ (vs), 1505 (s), 1486 (s), 1465 (vs), 1438 (vs), 1416 (vs), 1320 (s), 1242 (m), 1081 (m), 1003 (m), 762 (s), 697 (s) cm^{-1} .

2,3-Diphenyl-5-diethylamino-1,2,4-thiadiazolium-perchlorat (**5**; DPDEAT-Perchlorat)

$C_{18}H_{20}ClN_3O_4S$ ($M = 409.87$); Ausbeute: 44%; Schmp.: 147–148°C (Ethanol); ber.: C 52.74, H 4.92, N 10.25, O 15.61, S 7.82, Cl 8.65; gef.: C 52.64, H 4.68, N 10.25, O 15.40, S 7.55, Cl 9.46; 1H -NMR: $\delta = 7.54$ – 7.41 (m, 8H, Ph), 7.29 (t, 2H, *m*-Ph), 3.95 (q, 2H, CH_2), 3.47 (q, 2H, CH_2), 1.40 (t, 3H, CH_3), 1.39 (t, 3H, CH_3) ppm; ^{13}C -NMR: $\delta = 176.2$ (CS), 168.6 (CN), 134.3, 133.2, 131.4, 130.8, 130.6, 128.8, 127.6, 126.0 (Ph), 50.6, 46.6 (CH_2), 12.8, 11.2 (CH_3) ppm; MS (El, 70 eV): m/z (Fragmentation, rel. Int. in %) = 335 ($M^+ - (HNEt_2, H)$, 6), 310 ($(C_{18}H_{20}N_3S)^+$, 7), 286 ($M^+ - (PhNS)$, 13), 180 ($(PhCNPh)^+$, 68), 105 ($(PhCHNH)^+$, 47), 77 (Ph^+ , 100); IR: $\nu = 1614$ (vs), 1506 (s), 1464 (s), 1442 (vs), 1412 (s), 1319 (m), 1240 (m), 1088 (vs), 767 (s), 623 (s) cm^{-1} .

Meßzelle und Elektroden

Die Meßzelle (35 cm^3) bestand aus einer Glaskohlenstoffelektrode (GCE; 3 mm Durchmesser) als Arbeitselektrode, einer Ag/AgCl-*double junction*-Elektrode als Referenzelektrode (beide Metrohm, Filderstadt, Innenlösung: $LiCl_{(sat)}$ in Ethanol, Außenlösung: Grundelektrolyt) und einer Platinelektrode als Gegenelektrode (MC20, Sensortechnik, Meinsberg). Die Arbeitselektrode wurde vor jeder Messung mit einer wäßrigen Al_2O_3 -Suspension (Al_2O_3 zur Metallographie S3^b, Chemiewerk Greiz-Dörlau) von Hand mit einem Poliertuch poliert, gründlich mit Wasser gespült, anschließend nochmals ohne Poliermittel poliert und mit Ethanol gespült. Die Regeneration der Oberfläche wurde vor jeder neuen Meßreihe bzw. zu Beginn eines Meßtages durch Aufnahme eines Voltammogramms in der Grundlösung überprüft.

Substanzen und Lösungen

Die Meßlösungen (jeweils 25 cm^3) der Verbindungen **1–5** ($c = 3.0$ – $3.2 \cdot 10^{-3} mol \cdot l^{-1}$) mit Tetrabutylammoniumperchlorat ($c = 1 \cdot 10^{-1} mol \cdot l^{-1}$) als Leitelektrolyt wurden durch Auflösen von **1–5** in Ethanol täglich frisch hergestellt. Vor Beginn einer neuen Meßreihe wurden die Lösungen jeweils 15 min mit Stickstoff gespült.

^b Dritte (nach 24 h) erhaltene Absetzfraktion einer Aufschlammung von Al_2O_3 in destilliertem Wasser

Ethanol (absolut p.a., Merck), Tetrabutylammoniumperchlorat (*TBAP*; puriss., für elektrochemische Zwecke), Tetrabutylammoniumiodid (*TBAI*; p.a.) und Lithiumchlorid (p.a., alle von Fluka) wurden ohne vorherige Reinigung eingesetzt. N,N-Diethylthioharnstoff wurde entsprechend der Vorschrift in Lit. [30] dargestellt.

Meßgeräte und -bedingungen

Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme erfolgte bei Raumtemperatur (25°C) mit dem elektrochemischen Interface SI 1286 (Solartron-Schlumberger) und einem Plotter (ColorPro, Hewlett-Packard) unter Verwendung der Software CORRWARE (Scribner, Charlottesville, VA). Die Auswertung und Darstellung erfolgte mit der Software SigmaPlot (Jandel). Jede Messung begann mit einer Ruhephase von ca. 10 s, bei der sich das Startpotential an der Arbeitselektrode einstellen konnte. Die Scangeschwindigkeiten lagen im Bereich zwischen 2.5 und 50 mV · s⁻¹.

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Mikroheiztisch nach Boëtius bestimmt und sind korrigiert. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer Varian Gemini 200 (Meßfrequenzen: ¹H 199.975 MHz, ¹³C 50.289 MHz), die der IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer FT-IR Spektrometer Spectrum 2000 (KBr-Preßlinge). Die Massenspektren wurden mit einem MASSLAB VG 12-250 – Spektrometer aufgenommen. Für die Elementaranalysen diente ein Rapid-Analysenautomat der Firma Heraeus, die Chlorbestimmung für **5** erfolgte nach *Schöniger*-Aufschluß durch potentiometrische Titration mit AgNO₃-Lösung mittels eines Mettler-DL 25 Titrators.

Dank

Die Autoren danken Herrn Dr. *K.-H. Lubert* für hilfreiche Diskussionen. *M.G.* dankt für ein Stipendium der katholischen Studienstiftung *Cusanuswerk*.

Literatur

- [1] Beyer L, Hartung J, Widera R (1984) *Tetrahedron* **40**: 405
- [2] Hartung J, Weber G, Beyer L, Szargan R (1985) *Z Anorg Allg Chem* **523**: 153
- [3] Abram U, Hartung J, Beyer L, Stach J, Kirmse R (1990) *Z Chem* **30**: 180
- [4] Abram U, Münze R, Hartung J, Beyer L, Kirmse R, Köhler K, Stach J, Behm H, Beurskens PT (1989) *Inorg Chem* **28**: 834
- [5] Abram U, Abram S, Alberto R, Schibli R (1996) *Inorg Chim Acta* **248**: 193
- [6] Abram U, Hübener R (1993) *Inorg Chim Acta* **206**: 231
- [7] Abram U, Braun M, Abram S, Kirmse R, Voigt A (1998) *J Chem Soc Dalton Trans* 231
- [8] Geissinger M, Magull J (1996) *Z Anorg Allg Chem* **622**: 734
- [9] Braun U, Sieler J, Richter R, Hettich B, Simon A (1988) *Z Anorg Allg Chem* **557**: 134
- [10] Richter R, Schröder U, Kampf M, Hartung J, Beyer L (1997) *Z Anorg Allg Chem* **623**: 1021
- [11] Petrich M, Cortina JL, Hartung J, Aguilar M, Sastre A, Beyer L, Gloe K (1993) *Solv Extr & Ion Exch* **11**: 51
- [12] Petrich M, Hartung J, Beyer L, Cortina JL, Martinez M, Sastre A, Aguilar M (1993) *Solv Extr Proc Ind* **3**: 1399
- [13] Kane PO (1960) *Z Analyt Chem* **173**: 50
- [14] Squella JA, Nunez-Vergara LJ, Rodríguez L, Márquez A, Rodríguez-Mellado JM, Blázquez M, Roldán E, Domínguez M (1991) *Collect Czech Chem Commun* **56**: 2791
- [15] Heß U, Bluemcke CO (1988) *Z Chem* **28**: 144
- [16] Lund H (1964) *Acta Chem Scand* **18**: 1984
- [17] Janik B, Elving PJ (1968) *Chem Rev* **68**: 295
- [18] Daoust B, Lessard J (1995) *Can J Chem* **73**: 362

- [19] Guillon E, Déchamps-Olivier I, Mohamadou A, Barbier JP (1998) *Inorg Chim Acta* **268**: 13
- [20] Schröder U, Richter R, Hartung J, Abram U, Beyer L (1997) *Z Naturforsch* **52b**: 620
- [21] Liebscher J, Mitzner E, Radics U, Klempke S (1985) *Z Chem* **25**: 362
- [22] Rolfs A, Liebscher J (1997) *J Org Chem* **62**: 3480
- [23] Stuhlmann F, Domschke G, Bartl A, Omelka L (1998) *Magn Reson Chem* **26**: 8
- [24] Picart S, Geniés E (1996) *J Electroanal Chem* **408**: 53
- [25] Kalcher K (1990) *Electroanalysis* **2**: 419
- [26] Kalcher K, Kauffmann JM, Wang J, Svancara I, Vytras K, Neuhold C, Yang Z (1995) *Electroanalysis* **7**: 5
- [27] Guttman M, Lubert KH, Beyer L (1996) *Fresenius J Anal Chem* **356**: 263
- [28] Guttman M (1998) Dissertation, Universität Leipzig, Germany
- [29] Schröder U (1999) Dissertation in Vorbereitung, Universität Leipzig, Germany
- [30] Hartmann H, Reuter I (1973) *J Prakt Chem* **315**: 144
- [31] Lubert KH, Beyer L, Guttman M, *Collect Czech Chem Commun* (Publikation in Vorbereitung)
- [32] Beyer L, Dietze F, Scheibler P, Szargan R, Hoyer E, Salyn YV, Nefedov VI (1977) *Z Anorg Allg Chem* **434**: 16
- [33] Lessmann F, Guttman M (unveröffentlichte Ergebnisse)
- [34] Kirchnerova J, Purdy WC (1981) *Anal Chim Acta* **123**: 83
- [35] Schröder U, Guttman M, Beyer L (Publikation in Vorbereitung)
- [36] Schröder U, Beyer L, Sieler J, Ahola A, Guttman M, Hoyer E (1998) 33rd International Conference on Coordination Chemistry, Florence, Book of Abstracts 594b
- [37] Svancara I, Konvalina K, Schachl K, Kalcher K, Vytras K (1998) *Electroanalysis* **10**: 435

Received September 29, 1998. Accepted (revised) January 11, 1999