

teten, „Dreifarben-Theorie“ des Farbselens (*Lomonossow, Th. Young, v. Helmholtz*). Man hat dann geschlossen: Wenn alle drei Pigmente gleich stark erregt werden, „sehen“ wir weiß.

Viele Fragen sind noch offen, vor allem die entscheidende, wie durch den chemischen Vorgang die S-Potentiale entstehen. Aber man darf sagen, daß speziell die Arbeiten *George Walds* und seiner Mitarbeiter für das Verständnis der chemischen Vorgänge im Auge Entscheidendes beigetragen haben.

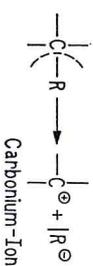
## Was ist Carbaniono-Chemie?

Von Priv.-Doz. Dr. Gert K6brrich

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

### Einleitung

Der Kohlenstoff steht in der vierten, mittleren Gruppe des Periodensystems der Elemente. Er ist daher in seinen Verbindungen stets vierwertig und sein Bestreben zur Ausbildung kovalenter Bindungen so ausgeprägt, daß er sich der Überführung in den Ionenzustand nach Möglichkeit widersetzt. Trotzdem kann man ihn unter geeigneten Bedingungen, z. B. durch Abspaltung eines Liganden, ionisieren. Wird dieser Ligand mit dem bindenden Elektronenpaar entfernt, so resultiert ein (positiv geladenes) Carbanium-Ion. Wird er dagegen als Kation abgespalten, so verbleibt das bindende Elektronenpaar am Kohlenstoff, und es entsteht ein (negativ geladenes) Carb-anion:



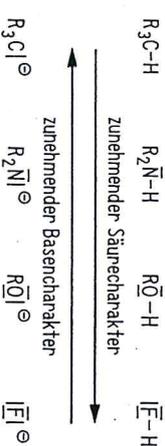
Die der organischen Chemie innewohnende Dynamik beruht nicht zuletzt auf den mannigfachen Reaktionen dieser äußerst reaktiven Teilchen. Ihre Erforschung ist Gegenstand der Carbaniumionen- bzw. der Carbaniono-Chemie.

Trotz der sehr anschaulichen antipodischen Beziehung zwischen Carbanium- und Carb-anionen hat sich ihre Chemie nicht, wie man retrospektiv annehmen könnte, parallel zueinander entwickelt. Vielmehr stellt sich die Chemie der Carbanionen der Carbaniumionen-Chemie recht verspätet als ebenbürtige Schwester zur Seite.

### Acidität von C-H-Bindungen und Stabilität von Carbanionen

Die Stabilität von Anionen kann man ganz allgemein an der Bereitschaft erkennen, mit der sich aus den zugehörigen Wasserstoffverbindungen, den konjugaten Säuren, ein Proton entfernen läßt. Von den rechten Nachbarlementen des Kohlenstoffs im Periodensystem bildet Fluor ein sehr stabiles Anion, Fluorwasserstoff ist daher eine starke Säure. Weniger leicht wird ein Proton vom

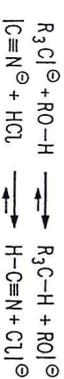
Sauerstoff und noch schwieriger vom Stickstoff abgespalten. Die zugehörigen Anionen  $RO|^{-}$  bzw.  $R_2N|^{-}$  sind bestrebt, das verlorengegangene Proton zurückzugewinnen — sie besitzen m.a.W. den Charakter von Basen. Vom Kohlenstoff läßt sich ein Proton meist nur äußerst schwierig abtrennen. Carbanionen sind daher extrem starke Basen. Dies führt uns zu folgendem Schema:



Wie leicht einzusehen ist, reagiert jeweils eine weiter rechts stehende Wasserstoffverbindung als stärkere Säure mit einem weiter links stehenden Anion — der stärkeren Base — unter Wasserstoffübertragung, also z. B.:



Die umgekehrte Reaktion tritt nicht — richtiger gesagt: fast nicht — ein. Bei einer quantitativen Beschreibung zieht man sehr wohl auch die Rückreaktion in Betracht und formuliert die als Beispiel gewählte Umsetzung von Carbanionen mit einem Alkohol als eine Gleichgewichtsreaktion, bei der das Gleichgewicht weit auf der rechten Seite liegt:



Die darunterstehende Gleichung zeigt eine bekannte Säuren-Basen-Reaktion aus der anorganischen Chemie, deren Gleichgewicht ebenfalls auf der rechten Seite liegt. Die formale Analogie beider Reaktionen macht deutlich, daß man die Protonierung und Deprotonierung von Kohlenstoffverbindungen als Säuren-Basen-Gleichgewichte auffassen kann, bei denen die Kohlenstoffverbindungen die Rolle schwacher Säuren spielen. Die Lage solcher Gleichgewichte wird durch eine Gleichgewichtskonstante  $K$  beschrieben, die man vielfach auch experimentell mehr oder minder genau ermitteln kann. Aus ihr und der bekannten Säurestärke des Reaktionspartners (im Beispiel: Alkohol) läßt sich dann die Säurestärke der Kohlenstoffsäure bestimmen und — ähnlich wie bei Säurestoffsäuren — in pK-Einheiten angeben. Man kennt pK-Werte zwischen 0 und etwa 50, die Skala der Säurestärken von Kohlenstoffsäuren überstreicht also den ungeheuren Bereich von rund 50 Zehnerpotenzen.

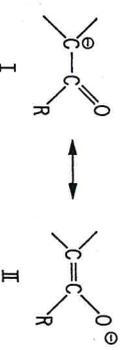
Am einen Ende der Skala rangieren Verbindungen mit der Acidität starker Mineralsäuren, etwa Trinitromethan. Am anderen Ende finden sich die sehr schwachen Säuren, etwa Methan (pK etwa 45 bis 48), deren pK-Werte sich nicht mehr aus Gleichgewichtskonstanten ermitteln, sondern nur aus dem Vergleich

von Deprotonierungsgeschwindigkeiten („kinetische Acidität“) abschätzen läßt. Die Säurestärke von Methan ist demnach um mindestens 35 Zehnerpotenzen geringer als die des Phenols (pK ≈ 10) und wird selbst durch Methanol (pK ≈ 18) um mehr als 25 Potenzen überboten.

### Reaktive Methylenverbindungen

Der große Umfang der pK-Skala zeigt, daß es Struktureinflüsse geben muß, die die Bildung von Carbanionen begünstigen — anders ausgedrückt: die ihre Stabilität erhöhen.

Stabilisierend wirken vor allem solche Substituenten, die die negative Ladung durch Mesomerie teilweise übernehmen können. Solche Mesomeriestabilisierungen sind besonders bekannt bei den Anionen, reaktiver Methylenverbindungen, deren Kohlenstoff durch elektronenziehende funktionelle Gruppen, wie —CH=O, —COOR, —C≡N oder —NO<sub>2</sub>, substituiert ist. Hier wird die Ladung teilweise auf Heteroatome übertragen:



Da jede mesomere Grenzstruktur zur Stabilisierung beiträgt, werden Kohlenstoffe mit mehreren dieser Gruppen besonders leicht deprotoniert, wie sich in den pK-Werten der folgenden Tabelle widerspiegelt.

Tabelle 1: pK-Werte einiger reaktiver Methylenverbindungen

CH <sub>3</sub> —CO—CH <sub>3</sub>	20	CH <sub>3</sub> CN	25
CH <sub>2</sub> (CO—CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9	CH <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub>	12
CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	14		
CH <sub>3</sub> —SO <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	23	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	11
CH(SO <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	CH <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	4

Die Anionen reaktiver Methylenverbindungen, zu denen auch zahlreiche heterocyclische Verbindungen zählen, spielen eine überaus wichtige Rolle als Intermediärverbindungen bei vielen organischen Synthesen, etwa der Aldol- und Esterkondensation. Die hierbei eintretenden C-C-Verknüpfungen dürfen jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, daß nicht der Carbanion-Form I, sondern der Enolat-Form II das größere Gewicht zukommt, da das elektroneγαtere Heteroatom zur Aufnahme der negativen Ladung viel besser geeignet ist. Man erkennt das aus Protonierungs- und Alkylierungsreaktionen, die — im Gegensatz zur reversiblen Aldolkondensation — irreversibel ablaufen und vorwiegend am Heteroatom ansetzen. Dieses „ambidente“ Verhalten zeigt, daß man die Anionen reaktiver Methylenverbindungen nur unter Vorbehalt als Carbanionen ansprechen darf.

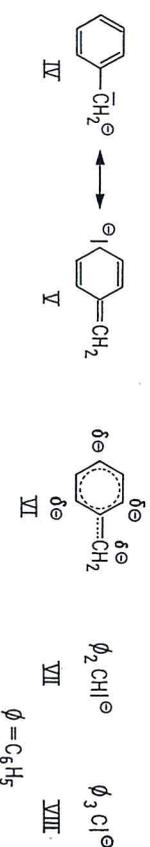
### Acide Kohlenwasserstoffe

Es gibt jedoch zahlreiche Verbindungen, bei denen die Delokalisierung der Ladung ausschließlich auf Carbanion-Grenzstrukturen zurückgeht, als einfachstes

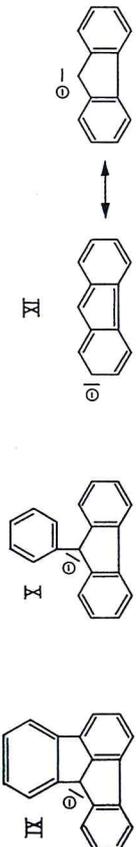


III

Im Benzyl- (IV), Benzhydryl- (VII) und Triphenylmethyl-Anion (VIII) wird sie durch mesomere Grenzstrukturen wie V teilweise auf die ortho- und para-Positionen der Phenylringe übertragen (Formel VI).



Die Wechselwirkung des Elektronenpaares mit den aromatischen π-Elektronen gibt sich auch visuell durch die intensive Farbe der Carbanionen zu erkennen. Besonders stabile Anionen leiten sich vom Fluoren ab, da die ortho-Verbrückung der beiden Phenylreste zusätzliche o-quinoid Grenzstrukturen (z. B. IX) zuläßt, durch welche die Ladung auch auf die meta-Stellungen und damit auf sämtliche Kohlenstoffe im Molekül verteilt werden kann. Zusätzliche Delokalisierungsmöglichkeiten bieten sich bei den Anionen des 9-Phenylfluorens (X) und des interessanten Fluoradens (XI).



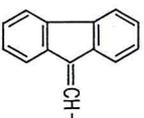
Die wachsende Zahl mesomerer Grenzstrukturen geht Hand in Hand mit zunehmender Stabilität der Carbanionen, die sich in den relativ niedrigen pK-Werten der zugehörigen, sogenannten „aciden“ Kohlenwasserstoffe ausdrückt. Diesen Zusammenhang erkennt man recht gut aus dem Vergleich der in Tabelle 2 zusammengestellten pK-Werte (deren Absolutgenauigkeit man allerdings nicht überbewerten darf).

Tabelle 2: pK-Werte einiger acider und hochacider Kohlenwasserstoffe

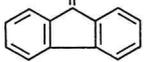
Diphenylmethan (VII) <sup>1)</sup>	34	Bis-biphenylpentadien (XII)	8
Triphenylmethan (VIII)	32,5	Tris-(biphenylvinyl)-methan (XIII)	7
Fluoren (IX)	23	Cyclopentadien (XIV)	15
9-Phenylfluoren (X)	18,5		
Fluoraden (XI)	14		

<sup>1)</sup> Die Formelnummern bezeichnen die zugehörigen Carbanionen.

Manche Carbanionen, wie XII und XIII, werden schon durch das schwach basische Phenolat in wäßriger Lösung freigesetzt. Die zugehörigen Kohlenwasserstoffe sind demnach stärkere Säuren als Wasser ( $pK \approx 12$ ). Man bezeichnet sie als „hochacide“ Kohlenwasserstoffe (siehe Tabelle 2).



XII



XIII

### Quasiaromatische Carbanionen

Besondere Erwähnung verdienen cyclisch-ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die bei der Deprotonierung in planar gebaute Carbanionen mit 6, 10 oder 14  $\pi$ -Elektronen übergehen können. Diese Anionen erfüllen die *Hückel*-Bedingung für aromatische Verbindungen [( $4n + 2$ )  $\pi$ -Elektronen] und sind demnach quasiaromatische Verbindungen. Das bekannteste, auch historisch als Prüfstein für die *Hückel*-Theorie wichtige Beispiel begegnet im Cyclopentadienyl-Anion (XIV), das wie Benzol über 6  $\pi$ -Elektronen verfügt; andere Systeme sind in den Formeln XV bis XVII wiedergegeben. Tatsächlich besitzt das  $C_5H_5^-$ -Anion wegen der aromatischen Verbindungen eigenen Resonanzstabilisierung einen ungewöhnlich niedrigen Energieinhalt, wie man an der gegenüber anderen Kohlenwasserstoffen hohen Acidität des Cyclopentadiens ( $pK = 15$ ) erkennt.



XIV

(6 $\pi$ -Elektronen)

XV

Cyclooctatetraen-Dianion  
(10 $\pi$ -Elektronen)

XVI

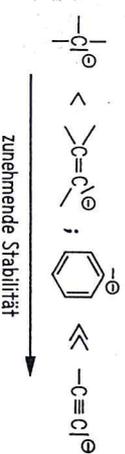
Pentalen-Dianion  
(10 $\pi$ -Elektronen)

XVII

Phenalen-Anion  
(14 $\pi$ -Elektronen)

### Einfluß der Hybridisierung

Die Bildungstendenz von Carbanionen hängt weiter maßgeblich von der Hybridisierung der Bindung zwischen dem Kohlenstoff und dem abzuleisenden Wasserstoff ab: Mit zunehmendem s-Charakter des  $sp^x$ -Hybrids am Kohlenstoff steigt die Acidität des Wasserstoffs. Die  $sp$ -hybridisierten Acetylene werden daher sehr viel leichter deprotoniert als die  $sp^3$ -hybridisierten Alkane (Phenylacetylen besitzt den  $pK$ -Wert 21); die  $sp^2$ -hybridisierten Aromaten und Olefine nehmen eine Mittelstellung ein. Für die Stabilität der zugehörigen Carbanionen ergibt sich damit folgende Reihe:



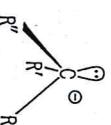
zunehmende Stabilität

Die Bildungstendenz der entsprechenden Carbanionen zeigt, wie angemessen sei, die umgekehrte Reihenfolge. Man erklärt dies mit der größeren Elektro-negativität von Acetylen- gegenüber Alkyl-Kohlenstoffen.

### Stereochemie von Carbanionen

Welche Konfiguration besitzt ein Carbanion, etwa das Methylanion? A priori gibt es zwei Möglichkeiten:

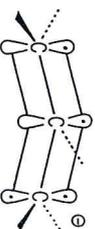
1. Eine trigonal-pyramidale Anordnung, bei der der Kohlenstoff die drei Liganden über  $sp^3$ -Valenzen fesselt (Formel XIX). Sie entspräche der ursprünglichen Tetraederkonfiguration am Kohlenstoff, bei dem das Elektronenpaar den Platz des vierten Liganden einnimmt.
2. Der Kohlenstoff betätigt  $sp^2$ -hybridisierte Bindungen zu den drei Substituenten, während das Elektronenpaar in einem p-Orbital untergebracht ist. Dies wäre eine trigonal-planare Anordnung, bei der die drei Liganden und der Kohlenstoff in einer Ebene liegen (Formel XX).



XIX



XX



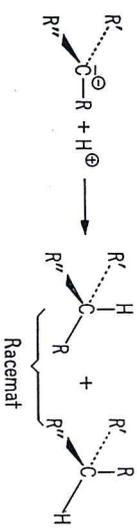
XXI

Da die zu den Carbanionen isoelektrischen Amine  $R_3N^-$  pyramidal angeordnet sind, nimmt man ohne konkrete Beweise an, daß einfache Carbanionen ebenfalls eine pyramidale Anordnung (XIX) besitzen. Wie bei den Aminen sollte das Urnklappen zum Spiegelbild leicht erfolgen und ein optisch aktives Carbanion daher leicht racemisieren. Daß dem so ist, kann man aus dem Verhalten optisch aktiver Alkylthiumverbindungen schließen, die um so leichter racemisieren, je Carbanion-ähnlicher sie strukturiert sind. (Viel weniger leicht gelingt die *cis-trans*-Isomerisierung von Vinylanionen. Sie sind — auch hier den isoelektronischen Stickstoffverbindungen [Schiffschen Basen] gleichend — konfiguratv recht stabil.)

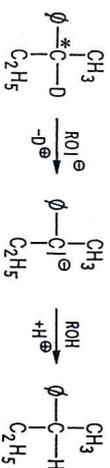
Bei mesomerestabilisierten Carbanionen ist dagegen die trigonal-planare Anordnung verwirklicht, und zwar deshalb, weil das besetzte p-Orbital des Carbanions zur Überlappung mit den zwei einfach besetzten p-Orbitalen der benachbarten  $\pi$ -Bindung am besten geeignet ist, wie Formel XXI für das Allylanion veranschaulichen mag.

Die Ebene durch die drei Substituenten von XX ist zugleich eine Symmetrie-

ebene. Eine Folgereaktion, etwa der Protonierung, bieten sich deshalb gleiche Chancen für den Angriff von oberhalb oder unterhalb dieser Ebene; dies führt notwendigerweise zu einem racemischen Produkt.

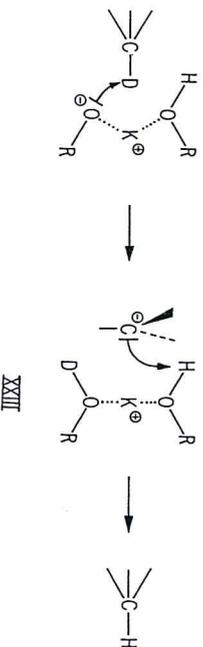


Erstauflüchlicherweise kennt man nun viele Umsetzungen, die von optisch aktiven Substraten zu optisch aktiven Endprodukten führen und trotzdem über planare Carbanionen als Zwischenstufen verlaufen. Das stereochemische Ergebnis dieser Reaktionen hängt zudem stark von den Reaktionsbedingungen ab. So entsteht beim Deuterium-Wasserstoff-Austausch an deuteriertem, optisch aktivem Isobutylbenzol (XXII) mit Alkoholen nach der Gleichung



XXII

überwiegend ein Produkt mit gleicher Konfiguration wie die Ausgangsverbindung, wenn man den Austausch mit Kalium-tert.-butylat in tert. Butanol vornimmt, dagegen bevorzugt ein Produkt mit umgekehrter Konfiguration, wenn man Kalium-glykolat in Glykol verwendet. Mit Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxid wird optisch inaktives Material, also ein Racemat, gebildet. Hält man an der Annahme eines planaren und daher symmetrischen Carbanions als Zwischenstufe fest, so muß dessen „Umgebung“ eine Asymmetrie aufweisen, die für das jeweilige stereochemische Ergebnis verantwortlich ist. Eine Asymmetrie kommt bei der betrachteten Reaktion so zustande, daß sich zugleich mit dem tert. Butylat-Anion auch das Kaliumkation dem deuterierten Kohlenstoff nähert und sich daher nach der Ablösung des Deuterons durch die Base auf der „Vorderseite“ des — planaren — Carbanions befindet (Formel XXIII). Nun ist aber das Kation durch mindestens ein weiteres Butanol-Lösungsmittelmolekül „solvatisiert“. Die OH-Gruppe dieser Molekel ist damit sehr günstig für die Protonierung des Carbanions positioniert. Diese Protonierung führt zum Kohlenwasserstoff mit gleicher Konfiguration wie die Ausgangsverbindung.



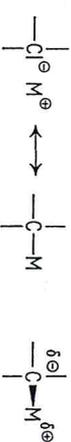
Welche Faktoren auch immer für den Einzelfall ausschlaggebend sein mögen — das angeführte Beispiel lehrt, daß bei Reaktionen von Carbanionen die zugehörigen Kationen und zudem Lösungsmittelleffekte eine wichtige Rolle spielen und daher nicht unbeachtet bleiben dürfen. Dies gilt insbesondere für die nun zu besprechenden sehr stark basischen Verbindungen.

#### Alkalimetallorganische Verbindungen als potentielle Carbanionen

Carbanion und Kation sind meist keine voneinander unabhängigen, dissoziierten Teilchen, sondern bilden durch ihre gegenseitige elektrostatische Anziehung einen mehr oder weniger engen Verband, dessen Trennung mit einem Arbeitsaufwand erkaufte werden muß. Hierzu sind nur stark polare — gut solvatisierbare — Lösungsmittel in der Lage, die die erforderliche Energie durch wirksame Ionensolvatation aufbringen. Dimethylsulfoxid und Hexamethylphosphorsäuretriamid (Hexametapol) haben sich in den letzten Jahren als Lösungsmittel erwiesen, in denen viele recht starke basische Carbanionen stabil sind.

Bei den sehr stark basischen Carbanionen ist die Ionentrennung naturgemäß besonders schwierig, zudem können polare Lösungsmittel nicht verwendet werden, da sie zu leicht (etwa unter Deprotonierung) angegriffen werden. Will man daher diese Carbanionen nicht nur als kurzlebige Reaktionszwischenprodukte, sondern als längerlebige Spezies erzeugen, so kann dies nur in indifferenten, relativ unpolaren Solventien wie den Äthern und Kohlenwasserstoffen geschehen. Wegen der schwachen Solvatation in diesen Medien besteht ein so enger Zusammenhang zwischen Carbanion und Kation, daß man neben der rein elektrostatischen Ionenbindung auch einen kovalenten Bindungsanteil berücksichtigen muß.

Bei alkalimetallorganischen Verbindungen, für die diese Situation typisch ist, beschreibt man die Bindung zwischen Metall und organischem Rest als Mesomerie zweier Grenzstrukturen, nämlich einer kovalenten (XXV) und einer Ionenpaar-Bindung (XXIV), die sich zu einer Formel XXVI mit polarisierter C-Metall-Bindung zusammensetzen lassen (der Keil soll hier die Verschiebung des Schwerpunktes der bindenden Elektronen symbolisieren). Der Grad ihrer Polarität ergibt sich aus einem Kompromiß: der strukturell abhängigen Bereitschaft des organischen Restes, in den antionisierten Zustand überzugehen, und der Fähigkeit des jeweiligen Metalles, eine kovalente Bindung auszubilden.

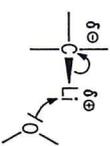


Einfache alkalimetallische Verbindungen, bei denen keine Möglichkeit zur Ladungsdelokalisierung besteht, unterteilt man in „salzartige“ und „flüchtige“ Verbindungen. Ihre vielseitige Verwendung in der organischen Chemie darf freilich nicht darüber hinwegtäuschen, daß man über ihre Struktur nur recht

mangelhaft informiert ist. Immerhin läßt die geringe Flüchtigkeit der salzartigen Organyle des Natriums und der höheren Alkalimetalle und ihre Unlöslichkeit in unpolaren Solventien auf einen stark polaren Bau schließen, der die Annahme von Ionenpaar-Strukturen (XXIV) rechtfertigt. Dagegen sind Lithiumorganische Verbindungen vielfach recht flüchtig, zudem auch in den unpolaren Kohlenwasserstoffen meist glatt löslich und dürften daher — wie die ihnen verwandten *Grignard*-Verbindungen — über polare, aber im Charakter kovalente C-Metall-Valenzen verfügen. Allerdings liegen sie gelöst normalerweise nicht monomer, sondern in assoziierter Form vor. So hat man in Kohlenwasserstoffen hexamerer Spezies  $(RLi)_6$  nachgewiesen, die in ätherischen Medien zu kleineren Einheiten, z. B. Dimeren  $(RLi)_2$ , aufgebrochen werden. Trotz dieser komplizierten Bindungsverhältnisse erfreuen sich gerade die Lithiumorganyle vor anderen Alkalimetallorganylen großer Beliebtheit, da sie sich wegen ihrer Löslichkeits Eigenschaften bequem handhaben und zudem durch die Umsetzung von Halogenkohlenwasserstoffen mit metallischem Lithium bequem darstellen lassen, so etwa Phenyllithium aus Brombenzol:

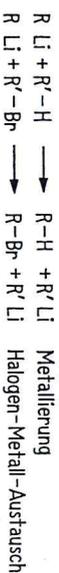


Besonders in ätherischen Medien verhalten sie sich wie Carbanionen, da die Metallatome bei der Solvataktion durch Äthermoleküle vom Kohlenstoff abgezogen werden, wodurch die Polarität der C-Metall-Bindung erhöht wird:



## XXVII

Der ausgeprägte Basencharakter der Lithiumorganyle gibt sich bei der De-protonierung anderer Verbindungen zu erkennen. Diese Reaktion bezeichnet man als „Metallierung“. Daneben kennt man den „Halogen-Metall-Austausch“, bei dem statt des Protons ein Halogenatom, insbesondere Brom oder Jod, übertragen wird — formal als Kation:



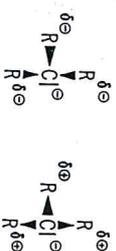
Über die Richtung dieser — im Prinzip reversiblen — Umsetzungen entscheidet die Stabilität der den Lithiumorganylen formal zugrunde liegenden Carbanionen. So wird Phenylacetylen durch Phenyllithium metalliert, weil das Anion des Phenylacetylens stabiler ist als das Phenylianion:



Es gehen also die schon besprochenen Gesetzmäßigkeiten.

## Der induktive Effekt

Für die Bildungsbereitschaft von Carbanionen bzw. potentiellen Carbanionen sind außer den schon besprochenen mesomeren und Hybridisierungs-Einflüssen vor allem induktive Effekte bestimmend. Die  $\sigma$ -Elektronen der Bindungen am Carbanion können durch elektronensaugende Substituenten vom Kohlenstoff abgezogen (Formel XXVIII) oder umgekehrt durch elektronenrückende



## XXVIII

## XXIX



Substituenten näher am Kohlenstoff lokalisiert werden (Formel XXIX). Im ersten Fall (—I-Effekt) entsteht eine Elektronenverdünnung, die das Carbanion stabilisiert, im zweiten Fall (+I-Effekt) durch die zusätzlich angebotene Ladung eine Elektronenhäufung, die die Reaktionsfähigkeit des Carbanions erhöht. Methylgruppen besitzen einen +I-Effekt und steigern daher die Reaktivität von Lithiumorganylen in der Reihe



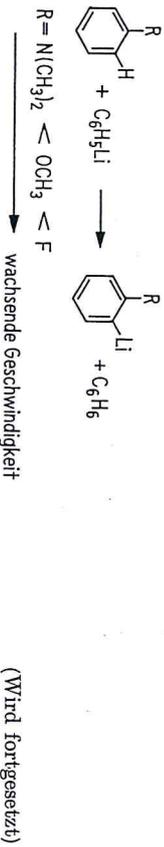
Der wichtigere —I-Effekt wird durch die Elemente der 5. bis 7. Hauptgruppe des Periodensystems hervorgerufen und ist naturgemäß besonders stark, wenn mehrere Heteroatome ihren Einfluß vereinigen. So werden tert. Amine, Äther und Halogenkohlenwasserstoffe leichter anionisiert als vergleichbare Kohlenwasserstoffe. Chloroform tritt sogar schon in wässrigem Alkali mit seinem Carbanion ins Gleichgewicht, wie man an der Tatsache erkennt, daß das H-Atom gegen Deuterium ausgetauscht wird, wenn man die Reaktion in  $D_2O$  ausführt („H-D-Austausch“):



Allerdings ist hierfür nicht allein der induktive Effekt verantwortlich. Vergleicht man nämlich den Einfluß von Heteroatomen der 1. Achterperiode mit dem der Elemente in der 2. Periode, also N mit P, O mit S und F mit Cl, so zeigt sich überraschend, daß die in der 2. Periode stehenden Elemente die Anionisierung benachbarter C-H-Bindungen stets stärker begünstigen, obwohl sie die geringere Elektronenagilität besitzen und daher auch einen kleineren —I-Effekt aufweisen sollten. Man nimmt an, daß die Elemente der 2. und höheren Perioden ihre äußeren Elektronenschalen unter Zuhilfenahme freier d-Orbitale auf 10 (und mehr) Elektronen erweitern („Dezett-Aufweitung“) und daher ein Carbanion zusätzlich durch „d-Orbital-Resonanz“ stabilisieren können:



Den Elementen der 1. Achterperiode ist diese Möglichkeit verschlossen. Der induktive Effekt ist — abgeschwächt — auch dann wirksam, wenn das Heteroatom in einiger Entfernung vom Reaktionsort plaziert, also nicht unmittelbar mit dem Carbanion verbunden ist. So setzen sich heterosubstituierte Benzolderivate mit Phenyllithium unter Metallierung eines ortho-Kohlenstoffes um, und zwar um so schneller, je stärker der vom Stickstoff zum Fluor wachsende induktive Effekt den ortho-Wasserstoff acidifiziert.



## Sperrschichten in Halbleitern

Von Ulrich Bittner, Berlin

Stößt in einem homogenen Germaniumstück eine Zone, die mit Donatoren dotiert ist<sup>\*)</sup>, also eine n-Zone, an eine Zone, die mit Akzeptoren dotiert ist, eine p-Zone, so entsteht zwischen beiden eine Grenzschicht, die zwei Zonen verschiedener elektrischer Zustände trennt, und die man wegen ihrer „Ventileigenschaften“ Sperrschicht nennt. Man versteht genauer unter einer Sperrschicht die Grenzfläche zwischen der p- und der n-Zone und eine gewisse Schicht zu beiden Seiten dieser Fläche. Da an dieser Fläche p- und n-Schicht aneinanderstoßen, nennt man sie auch pn-Übergang (Abb. 1). Generell gilt dies auch für zwei Halbleiterstücke, von denen das eine n-dotiert ist und das andere p-dotiert ist, und die man in Kontakt bringt. Allerdings verhindern hier Oberflächenzustände eine Reproduzierbarkeit von Potentialdifferenzwerten.

In dem Gebiet um den Übergang setzt eine Diffusion ein. Über die Grenzfläche diffundieren Elektronen aus der n-Zone in die p-Zone und Löcher aus der p-Zone in die n-Zone. Durch den Übergang eines Elektrons aus der n-Zone entsteht dort eine positive Ladung und in der p-Zone eine negative Ladung. Durch den Wegfall von Löchern aus der p-Zone entstehen hier nochmals negative Ladungen, während durch das Zuwandern dieser Löcher in die n-Zone diese sich noch weiter positiv auflädt. Daraus, daß sich die p-Schicht gegen die

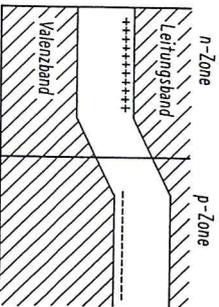


Abb. 1. Bandenmodell für einen pn-Übergang

<sup>\*)</sup> Vgl. den vorhergehenden Aufsatz in dieser Ztschr. 13, 561 (1967)

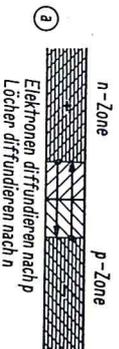


Abb. 2a. An Ladungsträgern verarmte Zone eines pn-Übergangs

n-Schicht negativ auflädt, resultiert eine negative Spannung der p-Schicht und eine positive Spannung der n-Schicht.

Die Gesamtspannung steigt nicht über einen gewissen Wert hinaus, da die Diffusion gegen die Spannung gerichtet ist. Der Wechsel von Elektronen in die p-Zone und von Löchern in die n-Zone, also das Diffusionsbestreben der Ladungsträger, steht in einem Gleichgewicht mit der als Folge der Diffusion in beiden Teilen auftretenden Spannung. Diese verhindert den völligen Ladungsträgeraustausch, denn die negative Ladung der p-Zone wirkt einer weiteren Aufnahme von Elektronen aus der n-Zone entgegen, und die positive Ladung der n-Zone wirkt der weiteren Aufnahme von Löchern aus der p-Zone entgegen. Zeigt die Spannung in der p-Zone zuerst einen gleichmäßigen, negativen Wert, so verändert sich dieser nach Erreichen der Diffusionszone allmählich und nimmt den Wert 0 auf der Grenzfläche ein. Wird nun die n-Zone erreicht, wird der Spannungswert positiv und steigt bis gegen Ende der Diffusionszone. Ab hier hat er dann wieder eine gleichmäßige Größe. Den Bereich im Halbleiter, in dem eine derartige Änderung der Spannung als Folge der Ladungsträgerdiffusion entsteht, nennt man Spannungsstufe oder Potentialschwelle (Abb. 2).

Senkrecht zur Grenzfläche zwischen den beiden Zonen liegt also ein Spannungsfälle vor. Wo ein solches Gefälle herrscht, können sich bewegliche Ladungsträger nicht halten. Sie wandern je nach ihrer Art zur einen oder anderen Seite. Als Folge ist der Bereich der Spannungsstufe an Ladungsträgern stark verarmt. Dies bedeutet, daß in der p-Zone die Ladungen der Akzeptor-Ionen nicht durch Löcher ausgeglichen sind und daß in der n-Zone die Ladungen der Donator-Ionen nicht durch freie Elektronen ausgeglichen sind. Daher besitzt die p-Zone durch die Dotierung mit Akzeptor-Atomen eine negative Raumladung. Innerhalb der Spannungsstufe ist die Dichte der Raumladungen, bei homogener Dotierung konstant. Die Raumladungsdichte entspricht also der Dotierungsdichte.

Die Raumladung besteht aus einzelnen, fixierten Ladungsträgern, die bei homogener Dotierung auch homogen verteilt sind. Zwischen der Grenzfläche der beiden Zonen und den Einzeladungen bildet sich somit ein elektrisches Feld,

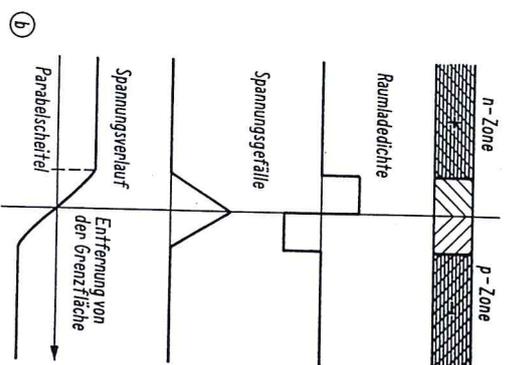


Abb. 2b. Raumladungsdichte, Spannungsfälle und Spannung um einen pn-Übergang (Taschenrechner).

## Was ist Carbaniono-Chemie?

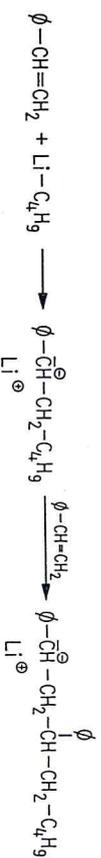
Von Priv.-Doz. Dr. Gert Köbrich  
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

### II.\*) Reaktionen alkalimetallorganischer Verbindungen

Der vorangegangene Teil bot vor allem eine Angesichts der komplexen Situation nötige Begriffsbestimmung, was unter einem Carbanion zu verstehen sei und zugleich eine Übersicht über die wichtigsten strukturbestimmenden Faktoren. Dieser „Anatomie“ der Carbanionen sei nun ein Abriss über ihr Reaktionsverhalten angefügt, der freilich aus Platzgründen lückenhaft bleiben muß und sich daher im wesentlichen auf typische carbanionide Umsetzungen Lithiumorganischer Verbindungen beschränkt.

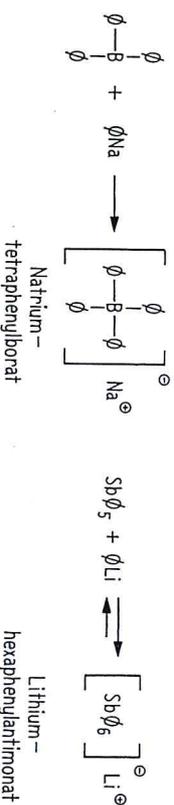
#### Additionsreaktionen

Hand in Hand mit den basischen Eigenschaften der Carbanionen und carbanioniden metallorganischen Verbindungen geht ihre Nucleophilie, also die Befähigung, mit elektronenarmen („elektrophilen“) Zentren anderer Moleküle in Reaktion zu treten. Von den Additionsreaktionen ist die mit verschiedensten Carbonylverbindungen wohl die bekannteste, doch können sich starke Basen beispielsweise auch an polare Doppelbindungen von Olefinen addieren, so etwa Butyllithium an Styrol:



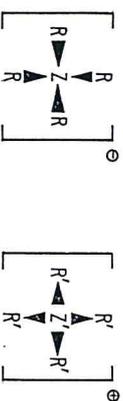
Vermag sich das hierbei gebildete, stabilere Carbanion an weiteres Olefin zu addieren, so kommt es zu Folgereaktionen, die als anionische Polymerisationen große technische Bedeutung besitzen.

Die Addition alkalimetallorganischer Verbindungen an elektronenreiche, aber koordinativ ungesättigte Verbindungen von Heteroatomen führt zu Verbindungen mit negativ geladenen Zentralatomen. Man bezeichnet sie als „at-Komplexe“, da der Name der einzelnen Spezies stets auf -at endet.



Von den angeführten Beispielen hat Natrium-tetraphenylborat als „Kaligost“ Eingang in die analytische Chemie gefunden. Lithiumhexaphenylantimonat ist insofern interessant, als es sich reversibel aus den Komponenten bildet, so daß \*) Teil I diese Ztschr. 19, 6 [1963].

der at-Komplex als Phenyllithium-Generator dienen kann, und zwar vor allem dann, wenn eine geringe, aber konstante Phenyllithium-Konzentration erwünscht ist. Ganz allgemein neigen at-Komplexe wegen ihres Überschusses an negativer Ladung zur Ausstoßung von Anionen (man denke an die Hydrid-Übertragungen bei  $[\text{AlH}_4]^-$  und  $[\text{BH}_4]^-$  oder an die *Meerwein-Ponndorf*-Reaktion). Umgekehrt besitzen die „onium-Verbindungen“, wie Ammonium-, Phosphonium- und Sulfonium-Salze, ein positiv geladenes Zentralatom, das einen starken -I-Effekt auf die Liganden ausübt und so die Abstoßung eines Kations aus dem Molekül begünstigt, wie der folgende Abschnitt an Beispielen zeigt.

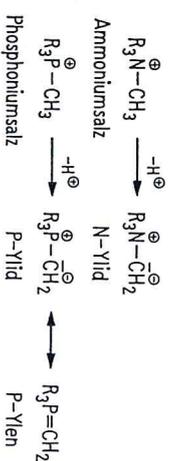


at-Komplex

onium-Komplex

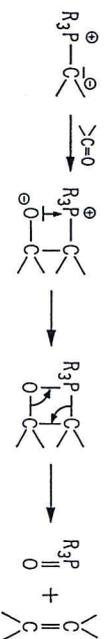
#### Ylide

Peralkylierte Onium-Salze lassen sich durch starke Basen, wie Phenyllithium in Äther oder Natriumamid in flüss. Ammoniak, leicht deprotonieren. Die resultierenden Carbanionen nennt man „Ylide“, da die beiden konträr geladenen Atome sowohl durch eine Kovalenz (Endung -yl) als auch durch eine Ionenbindung (Endung -id) zusammenhängen:



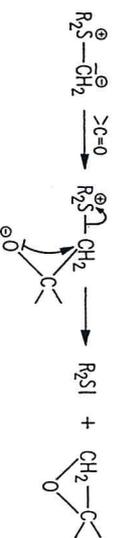
Bei P- und S-Yliden besteht die Möglichkeit zur Dezetaufweitung und daher neben der Ylid-Form eine ungeladene Ylen-Form als weitere Grenzstruktur.

Von den vielen interessanten Reaktionen der Ylide besitzt vor allem die *Wittig*-Reaktion großes Interesse für die präparative Chemie. Sie beruht auf der Fähigkeit von Phosphor-Yliden, sich mit Carbonylverbindungen zu Olefinen umzusetzen, wie die nachfolgende Gleichung in allgemeiner Form zeigt:



Daß sich die Substituenten am Ylid-Kohlenstoff weitgehend variieren lassen, beliebige Carbonylverbindungen eingesetzt werden können und zudem die neue CC-Doppelbindung ohne Isomerisierung zuverlässig anstelle der früheren C=O-

Valenz aufgebaut wird, macht den Wert dieser Olefinsynthese aus. Treibende Kraft für die Olefinbildung ist der besonders niedrige Energieinhalt der P-Valenz in den als Zweitprodukt gebildeten Phosphinoxiden. Daher lassen sich zwar auch andere Ylide mit Carbonylverbindungen umsetzen, doch liefern die resultierenden Betaine normalerweise keine Olefine, sondern zerfallen beispielsweise unter  $\gamma$ -Eliminierung zu Oxiranen (Epoxyden):

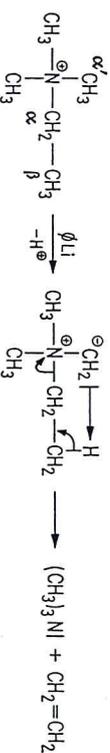


### $\alpha'$ , $\beta$ -Eliminierungen

Ein prinzipiell andersartiges Verhalten der stark basischen Carbanionen im Vergleich mit schwächeren Sauerstoffbasen zeigt sich bei der *Hofmann*-Eliminierung von quartären Ammoniumsalzen. Beide Basen liefern Olefine und Amine als Reaktionsprodukte, jedoch nach verschiedenen Chemismen. Die Basizität der Hydroxyionen reicht nicht aus, um die Ammoniumsalze durch Protonenablösung in Ylide überzuführen; sie begünstigen sich daher mit dem Angriff auf ein Wasserstoffatom am  $\beta$ -Kohlenstoff und bringen durch dessen Lockerung eine  $\beta$ -Eliminierung zuwege:



Dagegen schlägt das stark basische Phenyllithium zunächst aus der  $\alpha'$ -Position ein Proton heraus. Vom resultierenden Ylid rollt über einen fünfgliedrigen Übergangszustand eine ähnliche, nun aber intramolekulare  $\beta$ -Eliminierung ab, wie sie  $OH^{\ominus}$  durch externen Angriff einleitet:



Man bezeichnet diesen Vorgang als  $\alpha'$ ,  $\beta$ -Eliminierung.

### $\beta$ -Eliminierungen

$\beta$ -Eliminierungen sind durch die Ablösung eines Kations (z. B. Wasserstoff) und eines Anions (etwa Halogen) von benachbarten Kohlenstoffen gekennzeichnet und führen zu normalerweise stabilen Endprodukten mit einer CC-Mehrfachbindung:



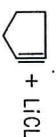
Bei baseninduzierten  $\beta$ -Eliminierungen an Alkylketten, zu denen die besprochene *Hofmann*-Eliminierung gehört, treten intermediäre Carbanionen nur in Ausnahmefällen auf. Häufiger gelingt ihr Nachweis bei Eliminierungen an Olefinen, die zu Acetylenen führen, insbesondere dann, wenn  $-I$ -Effekte das Carbanion stabilisieren. So läßt sich die Existenz des Trichlorvinylanions in wäßrig-alkalischem Medium durch H-D-Austausch sichern und Trichlorvinylithium (XXX) unterhalb von  $-100^{\circ}C$  in ätherischen Solventien darstellen.



XXX



XXXI



Etwas stabiler sind metallerte Vinylhalogenide, deren Doppelbindung in einen niedriggliedrigen Ring eingebettet ist (z. B. XXXI), weil sie sich der Lithiumhalogenid-Abspaltung zu einem wegen der verbogenen Acetylenbindungen stark gespannten Cycloalkin zunächst widersetzen. Doch sind solche Cycloalkine, ebenso wie das sehr reaktionsfähige Dehydrobenzol (XXXII), als kurzlebige Zersetzungsprodukte der metallierten Vorstufen erkannt und durch Abfangreaktionen, wie die nachstehende Dienreaktion mit Furan, nachgewiesen worden.

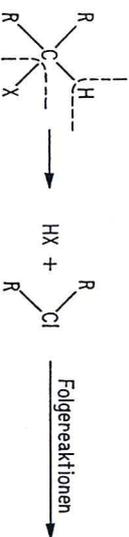


XXXII



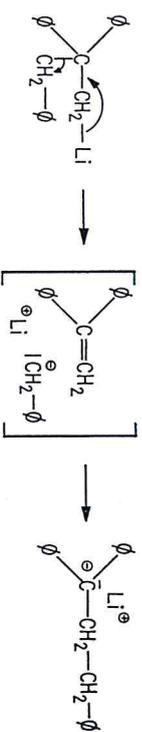
### $\alpha$ -Eliminierungen

Bei  $\alpha$ -Eliminierungen werden — im Gegensatz zur  $\beta$ -Eliminierung — Kation und Anion vom selben Kohlenstoff abgelöst. Es resultiert primär ein sehr reaktionstrenndiges Carben mit zweibändigem Kohlenstoff, das erst durch Sekundärreaktionen in stabile Endprodukte übergeht:

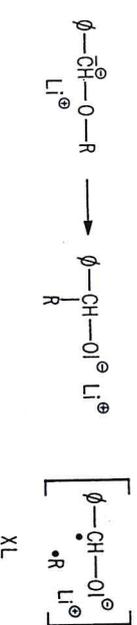


Bekanntestes Beispiel ist die alkalische Hydrolyse von Chloroform, bei der das im vorgelagerten Gleichgewicht gebildete Trichlormethylanion in einem langsamen Folgeschritt unter Chloridverlust in Dichlorcarben übergeht, dessen Reaktion mit dem Lösungsmittel zu CO und Formiat führt:



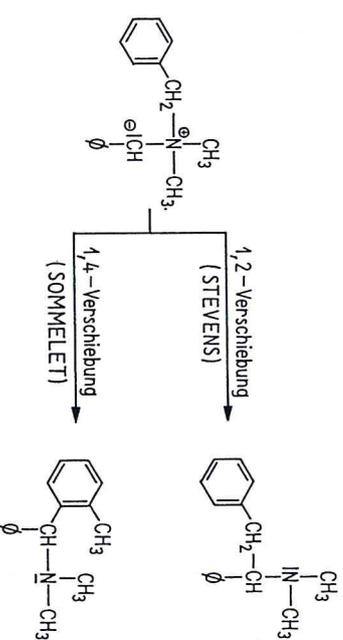


Die schon länger bekannte Isomerisierung  $\alpha$ -metallierter Äther zu Carbinolen wird als *Wittig-Umlagerung* bezeichnet:

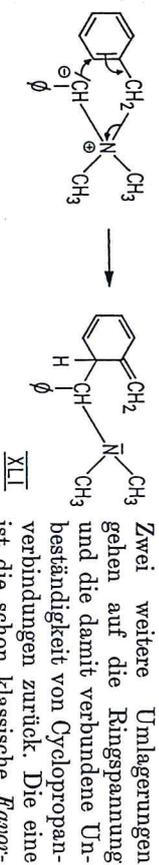


Hier überträgt der Kohlenstoff sein Elektronenpaar auf den elektronegativeren Sauerstoff. Wie bei der *Grovenstein-Zimmerman-Umlagerung* kann für die Wanderung von Arylgruppen (R=Aryl) eine verbrückte Zwischenstufe (analog zu Formel XXXVIII) verantwortlich sein, während Alkyverschiebungen einem Spaltungs-Rekombinations-Mechanismus folgen, wobei zumindest bei verzweigten Alkylgruppen ein Ketyl/Radikal-Paar (XI) als wahrscheinlichste Zwischenstufe gilt.

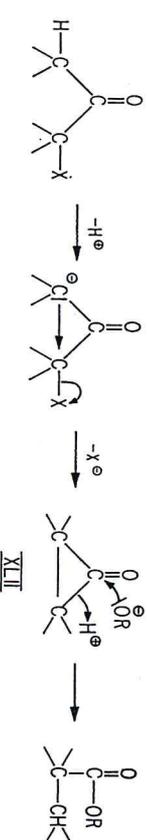
Von Stickstoff-Yliden kennt man zwei Umlagerungen; beide zielen auf eine Entladung des Ylids ab und treten bei geeigneten Substituenten miteinander in Konkurrenz:



Die *Stevens-Umlagerung* besteht in der Übertragung eines Substituenten (im Beispiel: der Benzylgruppe) vom Stickstoff zum benachbarten anionisierten Kohlenstoff; sie ist im Ergebnis und auch im Mechanismus der *Wittig-Umlagerung* verwandt. Bei der *Sommelet-Umlagerung* greift das Carbanion nach Art nucleophiler aromatischer Substitution die ortho-Stellung der Phenylgruppe an und bildet über einen fünfgliedrigen cyclischen Übergangszustand eine zum Endprodukt isomere Verbindung XII, die sich durch H-Verschiebung rearomatisiert:

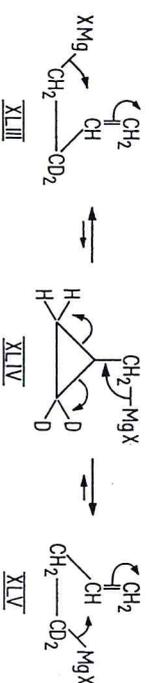


Zwei weitere Umlagerungen gehen auf die Ringspannung und die damit verbundene Unbeständigkeit von Cyclopropanverbindungen zurück. Die eine ist die schon klassische *Favorski-Umlagerung*, bei der  $\alpha$ -Halogenketone unter dem Einfluß von Alkoholen in Ester umgewandelt werden:

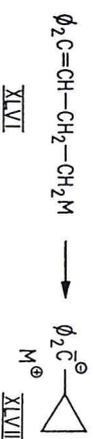


Sie besteht in der Anionisierung des Ketons mit nachfolgender  $\gamma$ -Eliminierung von Halogenid zu einem Cyclopropanon (XII), das dann durch den Angriff von RO<sup>⊖</sup> eine Ringspaltung erleidet (man beachte, daß der Cyclopropanring nach zwei Richtungen geöffnet werden kann) und durch Protonierung den offenkettigen Ester ergibt.

Die zweite, erst seit einigen Jahren bekannte Umlagerung besteht in einem Platztausch der beiden Alkylkohlenstoffe von Homoallylmetallverbindungen. Sie gründet sich auf ein Gleichgewicht zwischen Homoallyl- und Cyclopropylmethyl-Grignard-Verbindungen, das sehr weit auf der Seite des offenkettigen Systems liegt:



Da nun für die Spaltung des Cyclopropanringes zwei gleichrangige Möglichkeiten offenstehen (Formel XLIV), die bei unterschiedlicher Substitution an den Basis-kohlenstoffen (im Beispiel: H und D) zu verschiedenen Produkten führen, beobachtet man im Endeffekt eine Äquilibrierung der beiden acyclischen Verbindungen XIII und XIV. Nicht immer sind Homoallylmetallverbindungen gegenüber den cyclischen Isomeren im Vorteil. So wird die nachstehende Verbindung XLVI mit stark elektropositiven Metallen (Na<sup>⊖</sup>, K<sup>⊖</sup>), oder mit Li<sup>⊖</sup> in Tetrahydrofuran, vollständig zur cyclischen Form XLVII umgelagert, weil die Phenylgruppen dem Carbanion eine Mesomeriestabilisierung bieten, die bei der offenkettigen Form nicht besteht:



Bei starker kovalenter C-Metallbindung ist dagegen eine Ladungsdelokalisierung nicht möglich; hier gibt die Cyclopropan-Ringspannung den Ausschlag zugunsten der Homolylstruktur.

### Schluss

Die Carbanionchemie ist ein aus einzelnen Schwerpunkten erwachsenes und durch zahlreiche Impulse aus verschiedenen Richtungen der Chemie gespeistes Arbeitsgebiet, charakterisiert durch eine erstaunliche Mannigfaltigkeit theoretischer Fragestellungen und experimenteller Methodiken. Wegen dieser Vielfalt runden sie sich nur allmählich zum geschlossenen Bauwerk, birgt aber eben deshalb auch eine Fülle ungelöster, reizvoller Probleme und ist überdies, wie diese Übersicht zeigen sollte, zu betruchtender Ausstrahlung auf das Gesamtgebiet der Chemie fähig.

**Literatur.** Eine Gesamtdarstellung der Carbanionchemie existiert bisher nicht. Die folgenden Aufsätze geben Übersichten über Teilgebiete: *G. Wittig*, *Angew. Chem.* **68**, 505 (1956); **70**, 65 (1958); **74**, 479 (1962); **77**, 752 (1965); *D. J. Cram*, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York, 1965; *G. Kőrösch*, *Angew. Chem.* **74**, 453 (1962); **77**, 75 (1965); **79**, 15 (1967); *W. Trostlermann*, ebenda **78**, 355 (1966); *M. Schlosser*, ebenda **76**, 124, 255 (1964); *A. W. Johnson*, *Ylid Chemistry*, Academic Press, N. Y., 1969; *R. W. Hoffmann*, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Verlag Chemie/Academic Press, Weinheim/New York, 1967; *W. Kirmse*, *Carbene Chemistry*, Academic Press, N. Y., 1964; *H. E. Zimmerman in P. de Mayo* (Herausgeber), *Moleculare Rearrangements*, S. 345 ff., Interscience Publishers, N. Y., 1963.

## Chemie des Elektrons

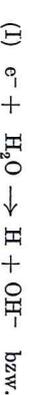
Seit Jahrzehnten haben die Chemiker mit der Existenz des Elektrons gerechnet. Sie haben es bei chemischen Umsetzungen in Rechnung gestellt, sie kennen seine Wirksamkeit beim Zustandekommen der chemischen Bindung. Wenn jedoch Elektronen in Formeln „frei“ auftraten, glaubte man eher, daß es sich letztlich um bloße „Formulierungen“ handele. Schreibweisen wie z. B.  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^-$ , in denen „freie“ Elektronen erscheinen, werden von Durchschnittschemikern lediglich angewendet, um den Ablauf der untersuchten Reaktionen deutlicher darzulegen. Was da „in Wirklichkeit“ frei wird oder wandert, darüber machte er sich in der Praxis des Labors nicht viele Gedanken. Trotz seiner hohen Bedeutung für die praktische und theoretische Chemie war bislang also das Elektron für viele Chemiker eine Erscheinung aus der Physik.

Eigentlich hätten einige längst bekannte Tatsachen gegen diese extreme Auffassung sprechen müssen. Es handelt sich hierbei vor allem um die schon vor über 70 Jahren entdeckten Lösungen von Alkalimetallen in flüssigen Ammoniak. Auch die schön blau gefärbten Steinsalzkristalle, die man in der Natur findet oder jetzt auch künstlich herstellen kann, sollten eigentlich auf die mögliche chemische Rolle freier Elektronen hingewiesen haben.

Die Lösungen der Alkalimetalle zeigen recht merkwürdige Eigenschaften. So ist ihre Farbe mehr vom Lösungsmittel als von dem gelösten Metall abhängig. Ihr

Verhalten in Magnetfeldern entspricht etwa dem eines Elektrons, das nicht durch ein positives Kernfeld behindert, also offenbar „frei“ ist. Wie man durch Messungen feststellen kann, enthalten die blauen Lösungen in der Tat freie Elektronen, die durch eine Solvathülle von Ammoniakmolekülen ebenso stabilisiert worden sind wie andere Ionen. Allerdings bestehen Gleichgewichte zwischen der freien Form und den Assoziaten.

Die fortschreitende Forschung hat die Frage klären können, weshalb solche hydratisierten Elektronen nicht in wäßrigen Systemen beobachtet wurden. Das Elektron greift nämlich mit hoher Geschwindigkeit das Wasser an:

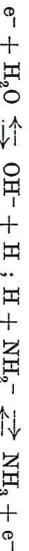


Für die erste Gleichung wurde eine Geschwindigkeitskonstante von  $800 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ , für die zweite von  $10^{10} \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  gefunden. Man muß also bei derart hohen Umsetzungsgeschwindigkeiten über Meßmethoden verfügen, die die auftretenden Elektronen zu erfassen gestatten, bevor sie weiterreagieren.

Solche Methoden stehen heute in ausreichender Leistungsfähigkeit zur Verfügung. Im wesentlichen geht man dabei so vor, daß man in dem zu untersuchenden Medium durch eine nur kurz dauernde sehr energiereiche Strahlung (quer zur Beobachtungsrichtung!) Elektronen erzeugt. Ein senkrecht dazu arbeitendes Beobachtungssystem, das mit einem sehr empfindlichen und mit Höchstgeschwindigkeit messenden Spektrographen arbeitet, registriert danach die Absorption der belichteten Lösung und deren Veränderung nach Aussetzen des Belichtungsimpulses.

In Praxis hat dieses Verfahren allerdings noch den Nachteil, daß die durch Photoolyse erzeugten Elektronen nicht gleichmäßig in der Lösung verteilt sind: sie entstehen bevorzugt an der Seite der Zelle, an der das Licht einfällt, und ihre Konzentration nimmt nach der Lichtabgewandten Seite hin ab.

Man kann die Lebensdauer der Elektronen verlängern, und damit ihre Gleichverteilung in der Untersuchungslösung fördern, wenn man Stoffe zugeibt, die in Sekundärreaktion mit den Reaktionsprodukten aus Gleichung I wieder freie Elektronen „regenerieren“, z. B. im ammoniakalischen Solvatsystem:



Auch freie Radikale können ähnlich wie das  $\text{NH}_2^-$ -Ion wirken.

Man wußte schon längere Zeit, daß durch energiereiche Strahlung in Lösungen eine kräftig reduzierende Partikel gebildet wird. Niemand nahm jedoch zunächst an, daß es das Primärprodukt der Belichtung, das hydratisierte Elektron selbst sein könnte. Indem man die Geschwindigkeit der Reaktion (I) noch übersättigte, glaubte man, daß H-Atome die reagierenden Stoffe seien. Die ersten Zweifel daran erhoben sich, als man feststellte, daß das Agens aus Alkylhalogeniden HCl frei machte. Man wußte schon, daß H-Atome im Gegensatz dazu aus Halogenkohlenwasserstoffen ein H-Radikal abspalten und  $\text{H}_2$  bilden.