

# Chemische Solarenergiespeicherung in Valenzisomeren

Von Michael Tausch

## 1. Einleitung

In den siebziger Jahren wurde kaum auf einem anderen Gebiet der organischen Chemie mehr gearbeitet als auf dem der Valenzisomerisierungen. Durch die hier entstandenen Fragestellungen haben experimentelle Methoden wie die synthetische Photochemie und die UV- und NMR-Spektroskopie bei variablen Temperaturen wichtige Impulse bekommen. In diesem Zusammenhang wurden auch neue theoretische Modelle zur Beschreibung von Bindungsverhältnissen in Molekülen und von Reaktionswegen in synchronen mehrzentrenkonzertierten Prozessen entwickelt. Selbst wenn die genannten Aspekte den Anschein erwecken, als handle es sich hier ausschließlich um Grundlagenforschung, so ist doch die technische Anwendbarkeit von Valenzisomerisierungsreaktionen für die Lösung wichtiger Probleme, wie das der Energieversorgung, in die nähere Zukunft gerückt. Die Möglichkeiten, Sonnenenergie in energiereichen Valenzisomeren chemisch zu speichern, werden zur Zeit intensiv erforscht.

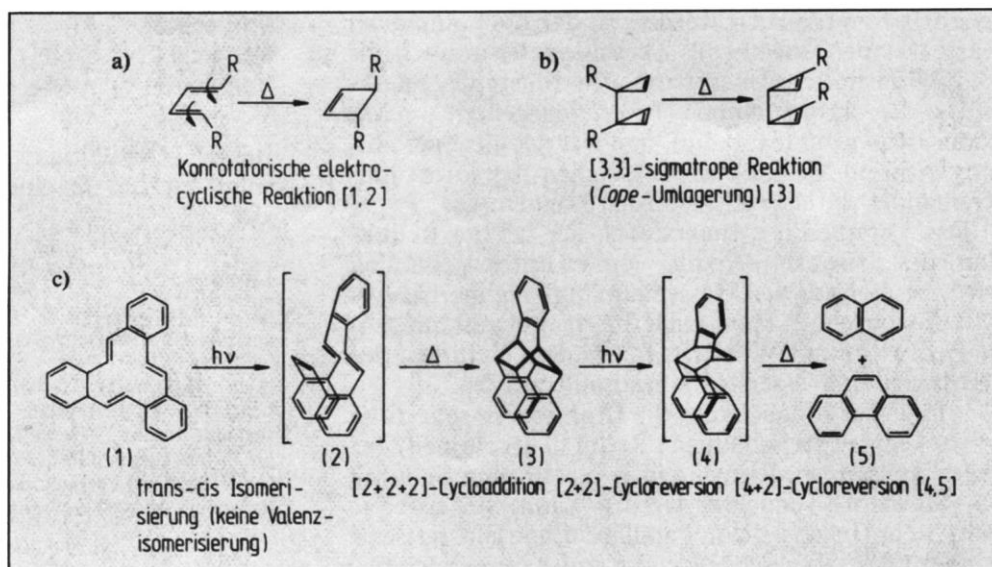
## 2. Valenzisomerisierungen

### 2.1. Definition und Beispiele

Die intramolekularen Umordnungen von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen, bei denen kein Substituentenwechsel stattfindet, die in einem Schritt verlaufen und den Orbitalasymmetrieregeln [1] gehorchen, werden von G.

Maier als Valenzisomerisierungen bezeichnet [2]. Daß es bei der Definition des Begriffs Valenzisomerisierungen gewisse Probleme gibt, zeigt die Tatsache, daß in der obigen Formulierung strukturelle und mechanistische Aspekte herangezogen wurden. Auch die Beispiele aus Abb. 1 belegen dies: Während für die Umlagerung aus Beispiel a) und den zweiten und dritten Schritt aus Beispiel c) das strukturelle Kriterium (kein Substituentenwechsel) zutrifft, könnte man sagen, daß im Beispiel b) lediglich eine Substituentenwanderung stattfindet, und es sich somit um keine Valenzisomerisierung handelt. Die in diesem Beispiel formulierte *Cope*-Umlagerung eines disubstituierten Dicyclopropenyls besteht aber in der intramolekularen Wanderung einer von  $\pi$ -Elektronensystemen flankierten  $\sigma$ -Bindung und ist ein typisches Beispiel einer synchronen (in einem Schritt verlaufenden) Reaktion. Im Fall des unsubstituierten Dicyclopropenyls ( $R \triangleq H$ ) führt dieser Reaktionstyp zum interessanten Phänomen der entarteten Valenzisomerisierung. Edukt und Produkt sind dann strukturgleich und wurden suggestiv Moleküle mit fluktuierenden Bindungen genannt [6]. In einer electrocyclischen Reaktion (Abb. 1, Beispiel a)) findet an den Enden einer Kette entweder ein Ringschluß oder (bei der Rückreaktion) eine Ringöffnung statt. Da hierbei zwei  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoff-Atome in zwei  $sp^3$ -hybridisierte übergehen, ist die cis-trans-Isomerie des Ausgangspolyens mit einer cis-trans-Isomerie des Produktcycloalkens verbunden. Im formulierten Beispiel entsteht das trans-Isomere,

Abb. 1. Einige Beispiele von Valenzisomerisierungen



weil sich beide Enden in die gleiche Richtung (konrotatorisch) drehen. Im Beispiel c) ist die Reaktionsfolge dargestellt, die bei der Bestrahlung des all-trans-Tribenzo[12]annulens (1) mit UV-Licht bei Zimmertemperatur abläuft. Im ersten Schritt findet an einer der drei nichtbenzenoiden Doppelbindungen des Tribenzo[12]annulens (1) eine photochemische trans-cis-Isomerisierung statt. Die räumliche Lage der drei Ethyleneinheiten im Zwischenprodukt (2) ermöglicht nun eine thermische [2+2+2]-Cycloaddition, bei der sich die sechs  $\pi$ -Elektronen dieser Ethyleneinheiten zu drei neuen  $\sigma$ -Bindungen umorganisieren. Dabei bildet sich ein Cyclohexanring, der in der Formel der thermisch äußerst stabilen Käfigverbindung (3) (Fp  $\hat{=}$  252°C) fett eingezeichnet wurde. Im dritten Schritt erfolgt eine photochemische [2+2]-Cycloreversion, d. h. die Aufspaltung zweier räumlich gegenüberliegender  $\sigma$ -Bindung unter Bildung einer  $\pi$ -Bindung (im Sechsering) und einer neuen  $\sigma$ -Bindung (zwischen den beiden unteren Benzolringen). Die Verbindung (4) ist das *Diels-Alder*-Addukt des Phenanthrens (Dienophil) mit dem Naphthalin (Dien) und spaltet thermisch sehr leicht durch eine *Retro-Diels-Alder*-Reaktion in die beiden stabileren Aromaten.

## 2.2. Merkmale synchroner mehrzentrenkonzentrierter Reaktionen

Die oben angesprochenen Reaktionstypen, nach denen Valenzisomerisierungen ablaufen (elektrozyclische Reaktionen, sigmatrope Reaktionen und Cycloadditions-Cycloreversionsreaktionen) lassen sich nicht den herkömmlichen Reaktionsmechanismen zuordnen. Sie trugen deshalb auch ziemlich lange die Bezeichnung „no mechanism reactions“ [7]. Ihre Merkmale sind teils für radikalische, teils für elektrophile und nucleophile Reaktionen charakteristisch und heißen:

- synchroner, mehrzentrenkonzentrierter Ablauf, d. h. Ablauf in einem Schritt ohne Zwischenstufen und unter direkter Beteiligung mehrerer Zentren am Reaktionsgeschehen;
- keine wesentliche Beeinflussung durch die Polarität des Lösungsmittels und durch Katalysatoren (*Brönsted*- und *Lewis*-Säuren bzw. Basen);
- keine Beeinflussung durch radikalbildende Initiatoren und durch radikalvernichtende Inhibitoren;

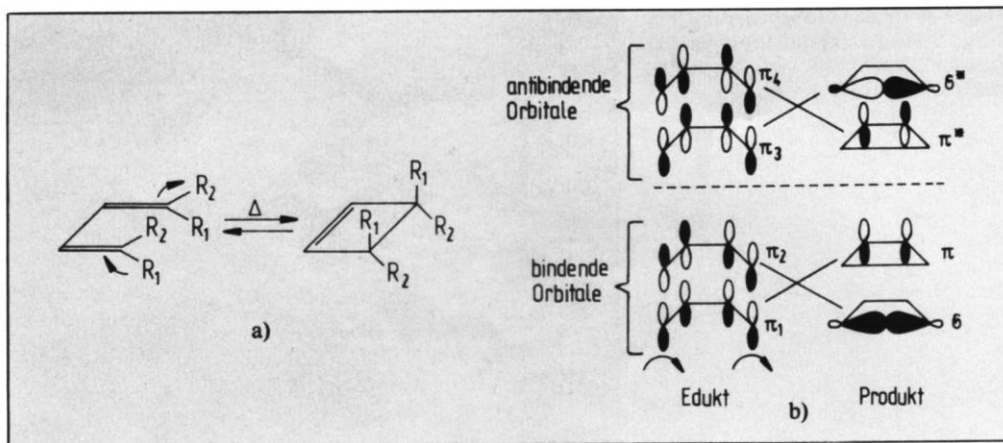
- in hohem Grad stereospezifischer Verlauf;
  - zum Auslösen der Reaktion notwendige thermische oder photochemische Aktivierung der Edukte;
  - Einfluß von polaren Substituenten und Übergangsmetallverbindungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit und auf den Reaktionsverlauf (dieses letzte Merkmal trifft eigentlich schon die Klasse der Reaktionen, wo konzertierte Reaktionswege und nichtkonzertierte koexistieren und in Konkurrenz stehen).
- Die Literaturdaten über Valenzisomerisierungen und andere synchrone konzertierte Reaktionen sind in etlichen Monographien und Übersichtsartikeln zusammengefaßt [1, 2, 8–10].

## 2.3. Modelle zur Beschreibung von Valenzisomerisierungen

Das Orbitalsymmetriemodell von *R. B. Woodward* und *R. Hoffmann* (Nobelpreis für Chemie, 1981) ist der in diesem Zusammenhang bisher erfolgreichste Ansatz. Das Prinzip, wonach die Symmetrie der bindenden Orbitale im Edukt und im Produkt erhalten bleiben muß, ist die Grundlage, auf der *Woodward* und *Hoffmann* einen Katalog von Regeln aufgestellt haben, in dem sie alle elektrozyclischen, sigmatropen, chelotropen und Cycloadditions-Cycloreversionsreaktionen erfassen und in erlaubte und verbotene Prozesse einteilen [1]. Hier sei nur das Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie erläutert.

In einem Korrelationsdiagramm werden die Molekülorbitale des Edukts und die des Produkts hinsichtlich ihrer Symmetrie in Beziehung gesetzt. Bei der konrotatorischen elektrozyclischen Ringschluß-Ringöffnungsreaktion aus Abb. 2 haben die beiden bindenden Orbitale  $\pi_1$  und  $\pi_2$  im Butadien die gleichen Symmetrieeigenschaften wie die Orbitale  $\pi$  und  $\sigma$  im Cyclobuten. Man könnte auch sagen, daß bei gleichsinniger Drehung in Pfeilrichtung der beiden endständigen Kohlenstoff-Atome im Butadien an diesen eine Umhybridisierung von  $sp^2$  nach  $sp^3$  stattfindet und aus dem Orbital  $\pi_2$  dabei das Orbital  $\sigma$  „herauswächst“, während aus dem delokalisierten  $\pi_1$ -Orbital im Butadien das lokalisierte  $\pi$ -Orbital im Cyclobuten entsteht. Gleichzeitig geht dann aber auch  $\pi_3$  in  $\sigma^*$  und  $\pi_4$  in  $\pi^*$  über. Wenn bindende Orbitale aus dem Edukt nur mit bindenden Orbitalen aus dem Produkt korrelieren, so wie es in Abb. 2 der Fall ist, dann ist die entsprechende Reaktion thermisch erlaubt. Geht hingegen bei der untersuchten Reaktion ein bindendes Orbital in ein

**Abb. 2.** Thermisch erlaubter konrotatorischer Ringschluß eines 1,1,4,4-tetrasubstituierten Butadiens zum entsprechenden Cyclobuten (a) und entsprechendes Korrelationsdiagramm (b) [1, 2].



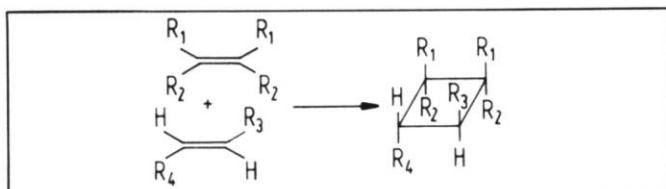
antibindendes über und umgekehrt (das ist z. B. im Korrelationsdiagramm der [2+2]-Cycloreversion aus Abb. 1 der Fall), so kann diese Reaktion nur im angeregten Zustand, also photochemisch, ablaufen. Es muß betont werden, daß die *Woodward-Hoffmann*-Regeln nur dann quantenmechanisch begründbar sind, wenn wichtige, nicht immer zulässige, vereinfachende Näherungen gemacht werden:

- der Einfluß der Kernbewegung auf die Elektronenfunktionen wird vernachlässigt (*Born-Oppenheimer*-Approximation);
- die Koppelung zwischen dem Spin- und dem Bahnmoment des Elektrons wird vernachlässigt;
- bei einer elektronischen Anregung verbleiben die Kerne zunächst in ihrem Abstand vor der Anregung (*Franck-Condon*-Prinzip);
- die elektronischen Funktionen werden nach dem *Hückel-LCAO-MO*-Verfahren bestimmt [11].

Trotz dieser Näherungen treffen die Orbitalsymmetrieregeln für die meisten der bisher experimentell beobachteten Reaktionen zu. Es ist aber wichtig, sie nur auf synchrone Reaktionen anzuwenden. So ist z. B. die Valenzisomerisierung von (1) zu (3) (siehe Abb. 1) eine Folge von zwei Reaktionsschritten, obwohl die Zwischenstufe (2) experimentell nicht nachgewiesen werden konnte. Daß aber die Käfig-Verbindung (3) auf dem in Abb. 1 formulierten Weg entstehen könnte, wurde aufgrund der *Woodward-Hoffmann*-Regeln zuerst vorausgesagt [5] und später experimentell nachgewiesen [4].

Die synchronen mehrzentrenkonzertierten Reaktionen, zu denen die Valenzisomerisierungen gehören, werden von mehreren Autoren als pericyclische Reaktionen beschrieben, weil man annimmt, daß sie über einen cyclischen Übergangszustand ablaufen [12–14]. *Epiotis* [14] verfeinerte die *Woodward-Hoffmann*-Regeln, indem er in die Beschreibung pericyclischer Reaktionen auch andere Konfigurationen als die des Grundzustands einbezog und eine Konfigurationswechselwirkungsanalyse durchführte. Der Beitrag der verschiedenen elektronischen Konfigurationen zur Beschreibung eines Systems hängt stark von den Substituenten ab und kann mit Experimentalparametern (Ionisierungsenergien, Aktivierungsenergien) korreliert werden.

Die Selektionsregeln, zu denen man auf diese Weise gelangt, relativieren die *Woodward-Hoffmann*-Regeln. So ist z. B. die folgende Cycloaddition:



nach den Orbitalsymmetrieregeln thermisch verboten (es handelt sich um eine supra-suprafaciale [2+2]-Cycloaddition, bei der die neu entstehenden Bindungen jeweils auf der gleichen Seite des reagierenden Systems liegen). Bei geeigneter Substituentenwahl (R<sub>1</sub> ≙ CF<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> ≙ CN, R<sub>3</sub> ≙ O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> ≙ CH<sub>3</sub>) findet die Reaktion jedoch statt. Das ist in Übereinstimmung mit *Epiotis'* Auswahlregeln und durch die starke Ladungstrennung im reagierenden System zu erklären.

Es gibt aber auch Abweichungen von den *Woodward-Hoffmann*-Regeln, für die nicht polare Effekte verantwortlich gemacht werden können. Die disrotatorische electrocyclic Ringöffnung des *Dewarbenzols* zu Benzol (Abb. 3a) ist nach den Orbitalsymmetrieregeln thermisch verboten, findet jedoch in Wirklichkeit statt. Für derartige Valenzisomerisierungen in (CH)<sub>n</sub>-Systemen lassen sich mit relativ geringem Rechenaufwand und nur von den Valenzstrichformeln der entsprechenden Moleküle ausgehend, topologische Verwandtschaftsgrade verschiedener Strukturen berechnen und daraus auf die gegenseitigen Umlagerungswahrscheinlichkeiten schließen [15]. Das Neue an diesem Modell ist die Annahme einer endosphärischen Struktur des reagierenden Systems, d. h. die Wechselwirkungen sind nicht auf einen Ring reduziert, sondern jedes Zentrum steht mit jedem in Wechselwirkung. In Abb. 3b sind die topologischen Verwandtschaften für die fünf bekannten (CH)<sub>6</sub>-Valenzisomeren dargestellt. Ein Übergang zwischen zwei Valenzisomeren sollte nach dem Prinzip der minimalen Strukturveränderung um so leichter stattfinden, je höher ihr topologischer Verwandtschaftsgrad ist. Die Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten die Aromatisierung der Valenzisomeren des Benzols betreffend (siehe Abb. 3a), aber auch mit anderen Eigenschaften dieser Systeme (z. B. die Umlagerung des Prismans in *Dewarbenzol*, die entartete Valenzisomerisierung des Dicyclopropenyls u. a.) [9, 15].

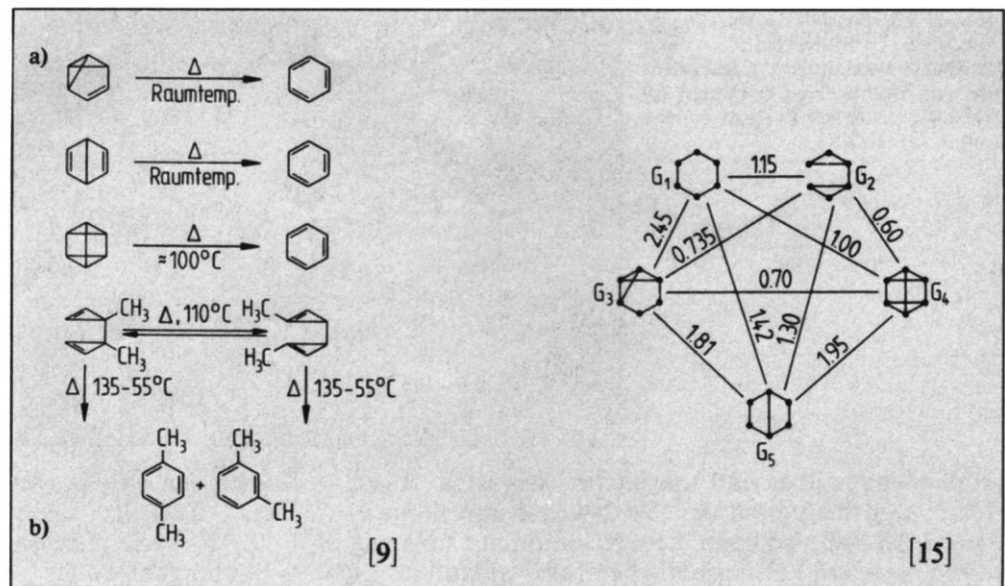
### 3. Photochemische unimolekulare Solarenergiespeicherung in energiereichen Valenzisomeren

#### 3.1 Allgemeines

Die jährlich auf die Erdoberfläche auftreffende Sonnenenergie beträgt etwa 3·10<sup>24</sup> Joule (als Vergleich: die geschätzten Weltreserven an Erdgas, Erdöl, Kohle und Uran entsprechen etwa 2,5·10<sup>22</sup> Joule) [16]. Es gibt bereits mehrere Techniken, die es erlauben, einen winzigen Teil dieser Energie zu nutzen, die meisten befinden sich aber erst im Forschungsstadium [17]. Im Zusammenhang mit den hier diskutierten Valenzi-



**Abb. 3.** Valenzisomerisierung in (CH<sub>6</sub>)-Systemen (a) und topologische Verwandtschaftsgrade in Sechszehnersystemen (b).



somerisierungen ist die Langzeitspeicherung der Sonnenenergie in Form von chemischer Bindungsenergie in abiotischen Systemen von zunehmend praktischem Interesse. Diese Technik hat den Vorteil, daß in klimatischen Zonen wie der unsrigen, Perioden, in denen die Sonne nur wenig oder gar nicht scheint, überbrückt werden können.

### 3.2. Funktionsprinzip der Methode

Das Prinzip, nach dem diese Energiespeicherungsmethode funktioniert, ist in der Literatur beschrieben [16, 17] und in vereinfachter Form in Abb. 4 dargestellt. Eine Verbindung A wird unter Lichtabsorption über einen angeregten Zustand A\* in die energiereichere Verbindung B überführt, die stabil ist und so den größten Teil der aufgenommenen Energie auf lange Zeit speichern kann. Diese gespeicherte Energie wird in Form von Wärme wieder frei, wenn B infolge einer thermischen Aktivierung, die in Gegenwart eines Katalysators sogar bei Zimmertemperatur erfolgen kann, in A zurückisomerisiert. Oft ist es zweckmäßig, die Anregung von A durch Einsatz eines Sensibilisators (Acetophenon, Benzophenon u. a.) dahingehend zu erleichtern, daß sie auch bei sichtbarem Licht (und nicht nur bei kurzwelligem UV-Licht) stattfindet. Sowohl A als auch B kann aus einer oder mehreren Komponenten bestehen (siehe Abb. 5).

### 3.3. Forderungen an ein abiotisches photochemisches Solarenergiespeichersystem

Ein wirkungsvolles System dieser Art muß folgende Bedingungen erfüllen [16, 17]:

- A sollte möglichst viel Licht im sichtbaren Bereich (300—700 nm) absorbieren;

- der Übergang von A nach B muß mit hoher Quantenausbeute (Verhältnis zwischen der Zahl der umgesetzten Moleküle und der Zahl der absorbierten Photonen) ablaufen;
- die gespeicherte molare Enthalpie ( $\Delta H$ ) sollte möglichst hoch sein;
- die Speichereffizienz oder der sogenannte Q-Faktor (in den  $\Delta H$ , die Quantenausbeute und die Energie der absorbierten Photonen eingehen) sollte möglichst hoch sein;
- sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion muß mit hoher chemischer Ausbeute ablaufen, d. h. es dürfen keine Nebenreaktionen stattfinden;
- B darf photochemisch nicht weiterreagieren und muß thermisch so stabil sein, daß es über längere Zeit gelagert werden kann;
- die Aktivierungsenergie  $E_a$  der Rückreaktion B  $\rightarrow$  A sollte nicht zu hoch sein (bzw. man sollte einen wirkungsvollen Katalysator zur Verfügung haben);
- A soll billig, ungiftig und nicht aggressiv (gegen das Rohrleitungsmaterial) sein.

### 3.4. Beispiele

In Abb. 5 sind einige der wichtigsten, literaturbekanntesten photochemischen Speichersysteme mit den oft als Vergleichskriterium herangezogenen Q-Faktoren aufgelistet (als Vergleich: die Speichereffizienz beträgt bei der biologischen Photosynthese 6—8%). H.-D. Scharf und Mitarbeiter [17] warnen aber davor, die Q-Faktoren allein als Vergleichskriterium für die verschiedenen Speichersysteme zu benutzen, weil die Stabilität des Systems und der Wellenlängenbereich der nutzbaren Energie ebenfalls berücksichtigt werden müssen. Die von ihnen definierten Kriterien und die

**Abb. 4.** Funktionsprinzip eines photochemischen Solarenergiespeichersystems (a) und vereinfachtes Energieschema (b).

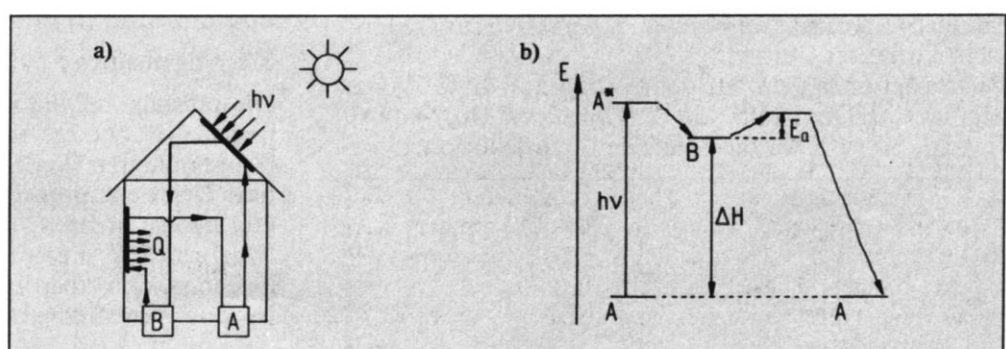
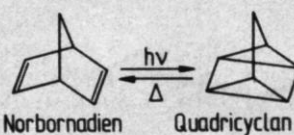
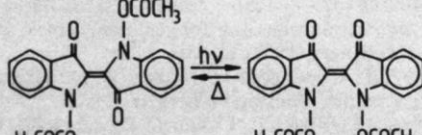
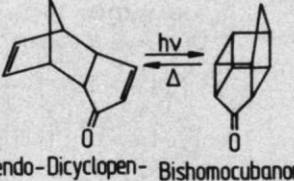
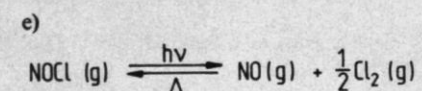
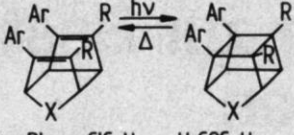
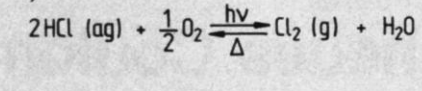


Abb. 5. Beispiele chemischer Solar-energiespeichersysteme und ihre Q-Faktoren (Speichereffizienzen).

a) System	Q-Faktor	d) System	Q-Faktor
 <p>Norbornadien      Quadricyclan</p>	30% [17]		3,5% [17]
 <p>endo-Dicyclopentadienon      Bishomocubanon</p>	8% [17]		19% [17]
 <p>Ar=Ph, p-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, p-H<sub>3</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R=CH<sub>3</sub>, OOCCH<sub>3</sub>, X=CH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, CH=CH-NICO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub></p>	ca. 12% [18]		2,6% [17]

Beurteilung der Systeme a), b) und d)—f) aus Abb. 5 sind in Lit. [17] zu finden. Hier seien dennoch einige vergleichende Anmerkungen zu den Systemen a)—c) gemacht: Es handelt sich dabei jeweils um eine intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition-Cycloreversion, also um eine Valenzisomerisierung. Die drei Systeme zeichnen sich durch relativ hohe Q-Faktoren aus. Das bisher am meisten untersuchte Norbornadien-Quadricyclan-System erfüllt auch alle anderen Forderungen von Abschnitt 3.3, außer der ersten. Für den technischen Einsatz ist aber gerade diese entscheidend. Auch mit Sensibilisatoren konnte der Absorptionsbereich für das Norbornadien nur bis in den Grenzbereich zwischen UV- und sichtbarem Licht verschoben werden. Das endo-Dicyclopentadienon aus Beispiel b) absorbiert auch ohne Sensibilisator am kurzwelligen Rand des Sonnenspektrums (geringe Energiedifferenz zwischen dem durch die Carbonylgruppe „mitgebrachten“ nichtbindenden Molekülorbital und dem untersten antibindenden  $\pi^*$ -MO). Dieses System hat aber nicht nur eine relativ geringe Speichereffizienz, sondern gibt auch störende Nebenreaktionen (intermolekulare [2 + 2]-Cycloadditionen). Die Rückreaktion vom Bishomocubanon zu endo-Dicyclopentadienon verläuft nicht mit befriedigender Ausbeute. Außerdem ist das Ausgangsketon in b) zum Unterschied vom Norbornadien in a) (das direkt aus Cyclopentadien und Acetylen erhalten wird) kein technisches Produkt. Ebenfalls keine technischen Produkte und relativ teuer dürften auch die A-Komponenten in Beispiel c) sein. Ihre Synthese ist aber ein signifikantes Beispiel zielgerichteter angewandter chemischer Architektur: Die räumliche Lage der Doppelbindungen macht eine [2 + 2]-Cycloaddition möglich, die Arylreste bewirken eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsbereichs bis ins Sichtbare, die gespannten Käfigstrukturen in den B-Komponenten erleichtern die Rückreaktion; diese kann zusätzlich durch die Länge der Brücke X beeinflusst werden und schließlich kann durch die Wahl sämtlicher Substituenten und der Brücke X die Enthalpiedifferenz zwischen A und B variiert werden [18]. Die Suche nach geeigneten

Valenzisomerenpaaren für die photochemische Solar-energiespeicherung wird fortgesetzt. Hierbei sind nicht nur die in der Einleitung genannten experimentellen Methoden hilfreich, sondern mehr und mehr auch die mathematischen Modelle (semiempirische und ab-initio-Rechenverfahren für Molekularparameter, Syntheseplanung), die in der letzten Zeit entwickelt worden sind.

#### 4. Ausblick

Die Notwendigkeit der curricularen Anpassung des Chemieunterrichts an den Stand der wissenschaftlichen Erkenntnisse, aber auch an die wirtschaftliche und gesellschaftliche Relevanz bestimmter Themen macht es erforderlich, die Möglichkeit der Aufnahme eines kurzen Photochemieteils in den Stoffplan der gymnasialen Oberstufe in Erwägung zu ziehen. Da zur Zeit schon bei einer ganzen Reihe von Themen in der Schule die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie eine Rolle spielt (lichtinduzierte radikalische Halogenierung von Alkanen, Relation zwischen Farbe und Struktur einer Verbindung, Photometrie, Photosynthese), wäre das Mehr an „trockener Theorie“, das bei der Behandlung einiger photochemischer cis-trans-Isomerisierungen, Cycloadditionen etc. bearbeitet werden müßte, nicht allzu groß. Es böte sich an, im Kurs Grundreaktionen in der organischen Chemie einige photochemische Umlagerungen zu behandeln. Das könnte zum Kennenlernen der bisher immer sorgfältig verdrängten „no mechanism reactions“ beitragen und gleichzeitig ein Gebiet mit aktueller praktischer Relevanz anreißen. Ein Konzept für einen solchen Unterrichtsteil mit entsprechend ausgearbeiteten Versuchen ist in Vorbereitung.

#### Literatur

- [1] R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969)
- [2] G. Maier, *Valenzisomerisierungen*. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1972
- [3] W. H. de Wolf, I. J. Landheer, F. Biekelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **3**, 179 (1976)

[4] *M. W. Tausch, M. Elian, A. Bucur, E. Ciorănescu*, Chem. Ber. **110**, 1744 (1977)  
[5] *H. A. Staab, F. Graf, K. Doerner, A. Nissen*, Chem. Ber. **104**, 1159 (1971)  
[6] *W. E. Doering, W. R. Roth*, Angew. Chem. **75**, 27 (1963)  
[7] *S. J. Rhoads*, Molecular Rearrangements. Vol. 1. *F. de Mayo*, Interscience Publishers, 1963, S. 655  
[8] *N. T. Anh*, Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1972  
[9] *L. T. Scott, M. Jones Jr.*, Chemical Reviews **72**, 181 (1972)  
[10] *C. W. Jefford*, J. Chem. Educ. **53**, 477 (1976)  
[11] *H. Metiu, J. Ross, G. M. Whitesides*, Angew. Chem. **91**, 363 (1979)  
[12] *M. J. S. Dewar*, Angew. Chem. **83**, 859 (1971)

[13] *H. E. Zimmermann*, Angew. Chem. **81**, 45 (1969)  
[14] *N. D. Epiotis*, Angew. Chem. **86**, 825 (1974)  
[15] *M. Tausch*, Theoretische und experimentelle Untersuchungen von Valenzisomerisierungen. Dissertation Minerva Publ., München 1981  
[16] *C. H. J. Wells*, Educ. in Chem. **19**, 38 (1982)  
[17] *H.-D. Scharf, J. Fleischhauer, H. Leismann, I. Ressler, W. Schleker, R. Weitz*, Angew. Chem. **91**, 696 (1979)  
[18] *T. Mukai, Y. Yamashita*, Tetrahedron Lett. **4**, 357 (1978)

**Anschrift des Verfassers:**

Dr. *Michael Tausch*, Breslauer Str. 11, 2808 Syke 2