

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

104. Jahrg. Nr. 7

S. XVII—LXV

Costin D. Nenitzescu

1902 — 1970

Als die ersten Sonnenstrahlen über den Gipfeln der Berge auftauchten, träumte Professor *Nenitzescu* in seinem Haus am Fuß der Berge, am Rand des Waldes, möglicherweise von einem Spaziergang über einen von Wacholder bewachten Abhang, zwischen blauem Enzian und zierlichen kleinen Bergnelken der Karpathen. Bezaubert vom Feuer der weiten und roten Alpenrosenteppiche und tief bewegt von der Herrlichkeit, die nur die Natur uns schenken kann, hörte sein Herz plötzlich auf zu schlagen . . . und die ewige Ruhe umfaßte ihn für immer. Es war am frühen Morgen des 28. Juli 1970.

Professor *Nenitzescu* hatte, begleitet von seiner Gattin und gleichzeitig Mitarbeiterin *Ecaterina* geb. *Ciorănescu*, die ihm liebevoll und hilfsbereit seit 30 Jahren zur Seite stand, erst vor einigen Tagen sein Laboratorium und seine Mitarbeiter aus Bukarest verlassen, um seinen Urlaub zum ersten Mal in seinem neugebauten kleinen Haus in Buşteni zu verbringen. Dort hatte er sein Arbeitszimmer eingerichtet, mit dem Schreibtisch vor dem weiten Fenster, durch das er während seiner langen Arbeitsstunden den bezaubernden Anblick der steilen Berggipfel bewundern konnte. Er verließ seine vielfältigen täglichen Verpflichtungen, um weiter arbeitend dort auszuruhen, so wie es während seines alljährlichen Urlaubs immer geschah. Denn während seines Urlaubs konnte man ihn immer schon in den ersten Morgenstunden an seinem Arbeitstisch finden. In dieser Art schrieb er im Laufe vieler Jahre die meisten Abschnitte seiner Bücher, ebenso viele seiner Mitteilungen.

Obwohl er in den letzten Jahren herzkrank war, wollte er von seiner Krankheit nichts wissen und widmete sich mit erhöhter Energie seiner Arbeit. Immer im Labor oder in Vorlesungen und Vorträgen anwesend, kämpfte *Nenitzescu* mit Beharrlichkeit für die Verwirklichung seiner Ziele. Das Schicksal gönnte ihm viele Ehren, aber er erreichte sie nur unter großer Mühe und Entbehrung. Seines Wertes vollauf bewußt, konnte er die „Große Fahrt“ mit den stolzen Worten des Dichters unternehmen:



C. D. Verity

„Denn ich bin ein Mensch gewesen
Und das heißt ein Kämpfer sein“

Nenitzescu wird seit langem als Vater der modernen rumänischen Chemie betrachtet. Seine reiche wissenschaftliche und didaktische Tätigkeit begann er schon vor fast 50 Jahren. Er wurde nicht nur von seinen Mitarbeitern verehrt, sondern auch von seinen zahlreichen Studenten, die sich ihres Professors rühmten. Jeder Rumäne, der nur etwas mit Chemie zu tun hatte, kannte ihn, denn seine Lehrbücher der organischen und allgemeinen Chemie liegen der rumänischen chemischen Ausbildung zugrunde.

Seine Vorlesungen oder Vorträge waren immer ein besonderes Ereignis. Die Zuhörerschaft fühlte die Anwesenheit einer großen Persönlichkeit. Schon sein Äußeres war eindrucksvoll: stattlich, mit breiter Stirne, mit einem charakteristischen Profil, mit einem scharfen Blick, in welchem Intelligenz und Güte zum Vorschein kamen. Sein Antlitz spiegelte die komplexe Natur seiner Seele wider, die Beweglichkeit seines Ausdrucks verriet sein ungestümes Temperament. Gerechtigkeit, Wahrheitsliebe und Geradlinigkeit kennzeichneten seinen Charakter. Unnachgiebig wie mit sich selbst war er auch anderen gegenüber.

Sein vielseitiger Geist machte tiefen Eindruck nicht nur dank seiner wissenschaftlichen Bildung, sondern auch wegen des breiten Horizontes seiner Beschäftigungen. Der Reichtum seiner Ideen und seines Vorstellungsvermögens gingen bis zur letzten Stunde seines Lebens Hand in Hand mit seiner Begeisterungsfähigkeit. Mit der gleichen Freigebigkeit, mit der er seine wissenschaftliche und humanistische Kultur anderen vermittelte, unterstützte und schätzte er die Tätigkeit seiner Schüler.

Costin D. Nenitzescu wurde am 15. Juli 1902 in Bukarest als Sohn von *Dimitrie* und *Elena Nenitzescu* (geb. *Grigoriu*) geboren. *Costin Nenitzescu* ist Nachkomme einer rumänischen Familie aus dem Branebiet. Vor zwei Jahrhunderten überschritt einer seiner Ahnen die Karpathen, um sich in der Walachei niederzulassen. Sein Vater, *Dimitrie Nenitzescu*, arbeitete eine zeitlang als Militär-Vermessungsingenieur und stellte als solcher unter schwierigen Umständen die erste Landkarte der Dobrudscha her. Mit dem auf diese Weise verdienten Geld fuhr er ins Ausland, um Jura zu studieren. Nach Beendigung seines Studiums an der Universität von Löwen, wo er den Dokortitel erwarb, kehrte er in seine Heimat zurück, um bald einer der berühmtesten Rechtsanwälte seiner Zeit zu werden. Als Industrie- und Handelsminister (1910–1912) wurde er zum Verfasser des ersten Gesetzes für Krankenversicherung in Rumänien (1912). Ausgezeichneter Organisator und von untadeligem Charakter bekleidet er einen verantwortungsvollen Staatsposten, der ihm gegen alle Gewohnheit jener Zeit sogar von seinen erbittertsten politischen Gegnern anvertraut wurde. Er schrieb mehrere Monographien, unter welchen „Die Donau im internationalen Recht“ von der Akademie ausgezeichnet wurde.

Vom Vater hat *Nenitzescu* die Beharrlichkeit und die Entschlossenheit zur Verteidigung seiner Ideen geerbt.

Von seiner sensiblen und künstlerisch interessierten Mutter, die fast 20 Jahre jünger als ihr Gatte war, erbte *Costin Nenitzescu* sein Feingefühl. Unter dem Einfluß seiner Eltern verbrachte er seine Kindheit zusammen mit seiner Schwester *Ioana*, die ihm mit Verständnis und unauffälliger Liebe sein ganzes Leben beistand.

Im Haus seiner Eltern hatte er die Gelegenheit, schon als Kind die bemerkenswerten Persönlichkeiten jener Zeit kennenzulernen. Einen besonderen Eindruck machte auf ihn die Schriftstellerin *Fany Seculici*, eine leidenschaftliche Bergsteigerin, die unter dem Pseudonym *Bucura Dumbrava* herrliche Beschreibungen der Karpathen in deutscher Sprache gab. Mit ihr wanderte er zum ersten Mal auf den Pfaden der Bucegi-Berge, die er sein ganzes Leben, fast ebenso leidenschaftlich wie die Chemie, lieben wird. Für *Nenitzescu* bedeuteten die Wanderungen durch den Wald, oder das Klettern auf steile Felsen, nicht nur einen Sport, sondern ewiges Suchen nach dem Schönen.

Seinen Mitarbeitern war er über viele Jahre ein geschickter und begeisterter Bergführer, der immer Rastplätze mit der schönsten Fernsicht zu finden verstand. Immer stieg er an der Spitze mit dem schwersten Rucksack auf den Schultern, in welchem unausbleiblich sein Fernrohr war. Mit diesem erforschte er die weiten Täler, um einen bestimmten Schneeflecken oder eine isolierte Lärche wiederzuentdecken. Bewundernswert waren seine Kenntnisse der Alpenpflanzen, und häufig suchte er die seltensten Pflanzen an nur von ihm gekannten Stellen, um sie bewundern zu können.

Schon in der Mittelschule übte die Chemie mit ihrer wundervollen und mysteriösen Welt eine besondere Anziehungskraft auf den jungen *Nenitzescu* aus. Schon damals gelang es ihm, eine Art Laboratorium zu bauen, das bald sein Lieblingsort wurde. Mit 14 Jahren steckte er beim Experimentieren beinahe das elterliche Haus in Brand. Aber weder der Ärger seiner Eltern, noch die Strafe, einen verbrannten und gestopften Anzug tragen zu müssen, konnten ihn entmutigen. Schon damals schreibt er seine erste „wissenschaftliche Arbeit“: „Wie man selber ein Trockenelement herstellen kann“ (1916).

Nach in Bukarest bestandem Abitur begann er 1920 sein Chemiestudium an der Technischen Hochschule in Zürich und hörte dort während dreier Semester die Vorlesungen berühmter wissenschaftlicher Persönlichkeiten. Besonderen Eindruck hinterließen *Debye's* Physik-Vorlesungen und seine interessanten Experimente, an die er sich sein ganzes Leben erinnerte. Unvergesslich blieben ihm auch die faszinierenden Vorlesungen von *Staudinger*, der schon damals von der Idee der Makromoleküle besessen war und seinen Studenten die „Neue Welt“ der Chemie schilderte.

Angezogen vom aufsteigenden Ruhm von *Hans Fischer*, setzte er zu Beginn des Sommersemesters 1921 sein Studium an der Technischen Hochschule in München fort. Den jungen Rumänen, der schon damals leidenschaftliches Interesse für die Geheimnisse der organischen Synthese zeigte, konnte man von früh morgens bis spät abends an seinem Arbeitstisch im Labor finden. Von daher stammen die unsichtbaren aber starken Fäden, die Professor und Schüler aneinander knüpften und die für die spätere Entwicklung von *Nenitzescu* entscheidend wurden. Voll Bewunderung und Liebe erzählte er seinen Mitarbeitern immer wieder von seinem Lehrer und den Ergebnissen aus der alten Münchner Zeit. Ein Bild des großen Meisters hing seit dieser Zeit in seinem Arbeitszimmer.

Hans Fischer stellte sich schon damals die Struktur des Hämins vor, aber um sie zu beweisen, mußte noch viel getan werden. Der rumänische Doktorand wurde beauftragt, ein Teilstück der Synthese, die seines Lebens Stolz wurde, durchzuführen. Seine

Doktorarbeit „Beitrag zum Aufbau der sauren Spaltprodukte des Blutfarbstoffs“ hatte die Synthese der Phyllopyrrolcarbonsäure zum Thema. Zu dieser kam später noch die Aufklärung der *Ehrlichschen* Dimethylaminobenzaldehyd-Reaktion hinzu.

Im Februar 1925 wurde ihm der Titel Doktor-Ingenieur, mit „Auszeichnung bestanden“, verliehen.

Noch vor der Doktorprüfung ermutigte *Fischer* seinen Doktoranden, eine erste selbständige Mitteilung in den „Berichten“ zu veröffentlichen: „Über eine neue Indol-Synthese“ (1925). Sie wurde später als *Nenitzescu-Synthese* bezeichnet.

Während dieser Studienjahre genoß *Nenitzescu* seine Freizeit auf Wanderungen durch die schönen bayerischen Landschaften; er spielte öfter Tennis, übte fleißig Schwimmen und Florett und gewann sogar den zweiten Preis bei einem Studentenkampf. An seine deutschen Kollegen aus der Münchner Zeit, deren Tätigkeit er während seines Lebens mit Interesse verfolgte, bewahrte er ein treues Andenken. Nach Deutschland, dem Land so vieler Erinnerungen, kehrte Professor *Nenitzescu* erst nach 35 Jahren, während einer Vortrags-Reise durch mehrere europäische Länder, zurück. Tief gerührt sah er seine Kollegen und erlebte die alten Zeiten von *Fischers* Laboratorium wieder. Diese Reise war auch eine besondere Gelegenheit, die berühmten Chemiker Europas persönlich kennenzulernen.

Im Herbst 1925 wurde er zum Assistenten im organisch-chemischen Laboratorium der Universität Bukarest, kurz darauf zum Dozenten für Allgemeine Chemie (1928) der naturwissenschaftlichen Abteilung derselben Universität ernannt.

Als Arbeitsplatz wurde ihm ein kleines, nur einige Quadratmeter großes Zimmer zugewiesen, in dem er mit großer Begeisterung sein erstes Laboratorium, dessen Ausstattung keine einfache Sache war, einzurichten begann.

In einer von Freundschaft, Begeisterung und Hoffnung beseelten Atmosphäre, in welcher Possen und Schabernacke öfters die Spannung der Arbeit auflockerten, arbeitete der 25jährige „Herr Doktor“, später „Magister“ genannt, zusammen mit seinen Doktoranden.

In dieser Periode 1925–1935 begann *Nenitzescu* seine eigentliche wissenschaftliche Tätigkeit. Aus dem Studium über *aci*-Nitroderivate und heterocyclische Verbindungen sowie aus anderen unmittelbar mit der Praxis verbundenen Arbeiten entwickelte sich eines der wertvollsten Werke seiner wissenschaftlichen Laufbahn: Die Forschung der durch Aluminiumchlorid katalysierten Reaktionen. *Nenitzescu* beobachtete zu dieser Zeit die Hydridionen-Übertragung, die Isomerisierung der Alkane und Cycloalkane in Gegenwart feuchten Aluminiumchlorids, die reduktive Acylierung usw.

Dank der hervorragenden Ergebnisse wurde sein Name schon damals im In- und Ausland bekannt.

Im Jahre 1935 wurde er als Professor für Organische Chemie an die Technische Hochschule von Bukarest berufen, wo er seine Tätigkeit bis zum Ende seines Lebens ausübte. Es handelte sich zunächst darum, eine neu gegründete Fakultät für Industrielle Chemie zu organisieren und ein Laboratorium in einem alten, wenig geeigneten Gebäude einzurichten.

Nenitzescu widmete sich mit seiner ganzen Energie und Beharrlichkeit dieser Aufgabe. Er gönnte sich weder Ferien noch Ruhe. Er stellte sein Geld zur Verfügung,

um Glasapparaturen und andere Ausrüstungen anzuschaffen; eine Bibliothek mit seinen eigenen Zeitschriften und Büchern wurde zusammengestellt. Das Laboratorium verwandelte sich in Kürze in sein „Wohnhaus“, wo er von frühmorgens bis spät-abends, sogar an Feiertagen, fast 35 Jahre zu finden war.

Seine außergewöhnliche Persönlichkeit und Arbeitskraft übten binnen kurzem auch an der Technischen Hochschule einen starken Einfluß aus. Voller Energie und Initiative, stets von den Problemen des Hochschullebens eingenommen, widmete er sich den allgemeinen Aufgaben der chemischen Fakultät. Die gesamte Aktivität des Lehrstuhls der organischen Chemie entwickelte sich auf einem hohen Niveau, das zum allgemeinen Ansehen der rumänischen Wissenschaft viel beigetragen hat.

Nenitzescu gründete in Rumänien 1948 zwei große Forschungsgruppen: eine technologische, die sich bis 1954 unter seiner Führung im Laboratorium der Technischen Hochschule entwickelte und sich später selbständig erweiterte, sowie eine für Grundlagenforschung im Rahmen der Akademie für Wissenschaft. Einer seiner heißesten Wünsche war es, ein eigenes Gebäude für diese Forschungsgruppe zu bekommen. Nach 20 Jahren konnte schließlich der Grundstein gesetzt werden. Aufopferungsvoll und noch nicht genesen von einem Infarkt, beaufsichtigte er fast täglich die Bauarbeiten. 1968 war das Gebäude vollendet, die Forschungsgruppe übersiedelte in das neue, mit modernen Apparaturen und einer reichen Bibliothek ausgestattete Institut. Das Schicksal wollte aber nicht, daß er sich nach so viel Mühe und Arbeit in Ruhe dieses Erfolges erfreuen konnte. Obwohl Professor *Nenitzescu* nicht mehr unter uns ist, fühlen wir, seine Mitarbeiter, ununterbrochen seine Anwesenheit, denn alles was uns umgibt, trägt das Merkmal seiner Persönlichkeit und atmet seinen Geist.

Im Rahmen seines Lehrstuhls und des Forschungsinstituts hat *Nenitzescu* eine der bedeutendsten chemischen Forschungsschulen seines Landes gegründet.

Mit großer Sorgfalt pflegte *Nenitzescu* künftige Mitarbeiter unter seinen Schülern auszuwählen und deren Fähigkeiten noch während der Studentenjahre auszubilden. Einige von diesen zählen während der nächsten 30 Jahre zu seinen ständigen und unmittelbaren Mitarbeitern. Alle waren stolz, unter der Leitung eines so ungewöhnlichen Menschen und Wissenschaftlers arbeiten zu können. Immer neue Generationen, die genau so wie die älteren an ihrem Professor mit Liebe hingen, bildeten eine große Familie, deren Seele und Beschützer er ständig war.

Nenitzescu betrachtete seine Mitarbeiter nicht als einfache Figuren auf seinem großen Schachbrett, sondern als Künstler, die ihr ganzes Wissen und ihre Kunst zur Schöpfung und Ziselierung eines Werkes einsetzen.

Mit einer seltenen Arbeitskraft begabt, verstand Professor *Nenitzescu*, sich mit Güte durchzusetzen, aber, wo es nottat, auch mit Strenge durchzugreifen. Er war ein disziplinierter Mensch und verlangte deshalb Disziplin auch von den anderen. Um ihm folgen zu können, mußte man seinen Beruf erleben, die Chemie lieben und mit Begeisterung arbeiten. Er duldet keine trägen Mitarbeiter, ohne Initiative und mit Kleinbeamtenmentalität. Sein Ärger konnte stürmisch wie ein Sommergewitter sein.

In einer von Begeisterung und Geselligkeit gekennzeichneten Stimmung arbeitete man seinem Beispiel folgend vom frühen Morgen bis zum späten Abend. Trotz seiner vielseitigen Tätigkeiten konnte man *Nenitzescu* die meiste Zeit unter seinen Mit-

arbeitern im Laboratorium treffen, wo er persönlich den Gang der Arbeiten verfolgte und nicht selten selbst in den Verlauf eines Experiments eingriff. Er arbeitete besonders sorgfältig. Mit kleinen Mengen von Substanzen pflegte er aufmerksamer als der gewandteste Analytiker umzugehen; mit Geduld und Beharrlichkeit wandelte er die zähesten klebrigen Stoffe in schöne Kristalle um.

In den letzten 20 Jahren wurden einige neue theoretische Forschungsprobleme von ihm angegriffen. Außer den Studien über Aluminiumchlorid-katalysierte Reaktionen und heterocyclische Verbindungen,⁵ begann er solche in der Cyclobutadien-Reihe, über den Mechanismus von Oxydationsreaktionen, über molekulare Umlagerungen durch Carbonium-Ionen, über Polymerisation der Alkene usw. Nicht unerwähnt sollen die großen Verdienste von *Nenitzescu* auf dem technischen Gebiet bleiben.

Bewundernswert war nicht nur seine wissenschaftliche Gelehrsamkeit, sondern auch der weitgespannte Horizont seiner vielseitigen Interessen. Er beherrschte sowohl die Werke der Klassiker als auch die der modernen Literatur. Wunderbar klangen die von ihm rezierten Verse seiner Lieblingspoeten und höchst interessant verliefen seine Diskussionen über Geschichte, ein Gebiet, auf dem er umfangreiche Kenntnisse hatte. Die Geschichte der Sumerer, der alten Ägypter, oder die reiche kretisch-griechische Kultur, waren ihm ebenso geläufig wie die stürmische Geschichte Europas in den letzten Jahrhunderten oder die Geschichte des geprüften rumänischen Volkes. Er bewunderte die Kunst der Impressionisten, aber rührend war es, wenn er in ausgewählten Worten die Pracht der die Kathedrafenster durchdringenden Lichtstrahlen beschrieb. Er liebte die Musik, insbesondere Bach und Mozart. Bezaubert verließen wir öfters seine Wohnung, begleitet von den Klängen „Eine kleine Nachtmusik“. Mit seiner warmen Stimme sang er manchmal mit Humor oder Zärtlichkeit rumänische Volkslieder, französische Chansonetten oder Schubertlieder.

Die Mitarbeiter waren in seinem Heim immer willkommen. Er war ein aufmerksamer und zartfühlender Gastgeber. Er hatte das Gebaren eines vornehmen Menschen im schönsten Sinne des Wortes. Er fühlte sich immer am wohlsten im Kreise seiner Mitarbeiter, die er als seine Familie betrachtete. Viele von ihnen verbrachten ihre Ferien mit ihm.

Von seinen Reisen ins Ausland anlässlich verschiedener Kongresse zurückgekehrt, erzählte er über die bekanntesten Persönlichkeiten der Chemie unserer Zeit. Er war ein ausgezeichneter Menschenkenner und begeisterte sich am Denken und Tun seiner Zeitgenossen.

Die ganze Tätigkeit von *Nenitzescu* war die eines großen Lehrers. Eine junge, aufnahmefähige und von Eifer ergriffene Seele zu modellieren, war eine Leidenschaft für ihn. Ununterbrochen über 42 Jahre hielt er seine Vorlesungen, die er als Festlichkeit betrachtete; nicht einmal seine Krankheit in der letzten Zeit konnte ihn davon abhalten. Er bevorzugte die Anfängervorlesungen, denn das erste Jahr ist für die Gewinnung oder Nicht-Gewinnung eines guten Chemikers ausschlaggebend. In seinen Experimentalvorlesungen konnte man immer auch seine Assistenten finden. Im Auditorium herrschte eine begeisterte und erwartungsvolle Stimmung. Dank seines didaktischen Talents glichen seine Vorlesungen interessanten Vorträgen von hohem wissenschaftlichem Niveau. Man hörte ihm manchmal wie verzaubert zu.

Während der 5 Jahrzehnte seiner Tätigkeit entwickelten sich unsere wissenschaftlichen Erkenntnisse stets weiter. Um andere lehren zu können, hat *Nenitzescu* selbst mit Geduld und Beharrlichkeit ununterbrochen gelernt. Mit einem außerordentlichen Blick für das Wichtigste begabt, verstand er es auch, dieses in klarer, einfacher und komprimierter Form wiederzugeben, auch wenn es sich um die schwierigsten und kompliziertesten Probleme handelte.

Sein zweibändiges Lehrbuch der Organischen Chemie, stets verbessert und vervollständigt in den 6 Auflagen (die zwischen 1928 und 1968 erschienen), ist mit besonderem didaktischem Geschick und mit einer originellen Einteilung geschrieben. Es enthält ein äußerst reiches Tatsachenmaterial einschließlich der modernsten theoretischen Vorstellungen. Die einheitliche Nomenklatur, welche *Nenitzescu* in diesem Lehrbuch benützt hat, ist später im ganzen Land eingeführt worden. Sein Lehrbuch der Organischen Chemie wurde in die russische und polnische Sprache übersetzt.

Nenitzescu ist ebenfalls Autor eines umfangreichen Lehrbuches der allgemeinen Chemie, das erst 1949 erschien; an einer dritten Neuauflage arbeitete er bis in die letzten Tage seines Lebens.

In den letzten zwei Jahren schrieb er auch Lehrbücher für die Mittelschule, in denen die Grundbegriffe der Chemie in moderner Auffassung wiedergegeben sind.

In seinen Lehrbüchern ist, ebenso wie in seinen wissenschaftlichen oder anderen Veröffentlichungen, jeder Satz äußerst klar, bündig und kurz gefaßt, denn er schliff sie ab wie ein Bildhauer seine Statuen.

Durch seine langjährige vielseitige Tätigkeit als Lehrer und Wissenschaftler trug *Nenitzescu* viel zum Ansehen seiner Heimat bei. Er galt immer als eine hervorragende Persönlichkeit Rumäniens. Als äußere Anerkennung seiner Tätigkeit wurden ihm die höchsten Orden und Medaillen Rumäniens verliehen. Er wurde zweimal mit Staatspreisen ausgezeichnet. Er war Mitglied der Akademie der R. S. R., Leiter des Chemischen Institutes der Akademie und Mitglied zahlreicher wissenschaftlicher Akademien im Ausland. 1968 wurde er zum „Max-Tishler-Lecturer“ an der Harvard University gewählt.

Als *Hans Fischers* Schüler konnte man *Nenitzescu* als Nachkommen der von *Justus von Liebig* gegründeten deutschen chemischen Schule betrachten. Das Schicksal wollte, daß die letzte Anerkennung seiner Verdienste, die er erlebte, eben von Seiten der Gesellschaft Deutscher Chemiker kam, nämlich durch die Verleihung der August-Wilhelm-von-Hofmann-Denk Münze. Leider war es ihm nicht mehr vergönnt, an der Festsitzung am 6. Oktober 1970, auf der die Ehrung vollzogen werden sollte, teilzunehmen.

Das wissenschaftliche Werk

„Um Wissenschaft erfolgreich zu lehren, muß man selbst ein Wissenschaftschöpfer sein, oder wenigstens danach streben“, war das Prinzip, welches Professor *Nenitzescu* stets befolgte.

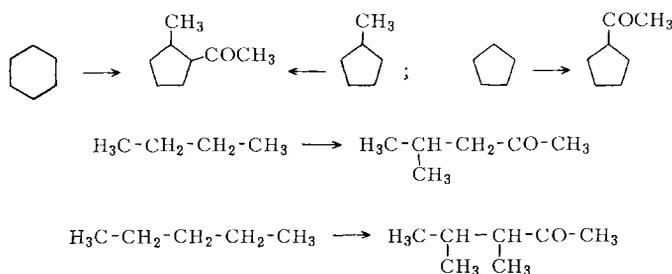
Die Verleihung der A.-W.-von-Hofmann-Denkmünze „in Anerkennung seiner Arbeiten über Friedel-Crafts-Reaktionen in der Alkan- und Alken-Reihe, seiner Beiträge zur Cyclobutadien-, Cyclooctatetraen-Chemie und zur Chemie der Carbo-nium-Ionen . . . für seine Untersuchungen über Eliminierungen, Additionen und Oxidationsreaktionen, die viele weitere Arbeiten stimulierten“ spiegelt die Wert-schätzung seiner vielseitigen wissenschaftlichen Tätigkeit wider.

Aluminiumchlorid-katalysierte Reaktionen

Nenitzescu war einer der ersten der feststellte, daß die Einwirkung von Alumi-niumchlorid auf die als reaktionsträge betrachteten gesättigten Kohlenwasserstoffe zu unerwarteten Veränderungen führen kann.

Anzeichen des Mitreagierens der gesättigten Kohlenwasserstoffe wurden bei einem Versuch beobachtet, in welchem eine besonders benzolreiche Fraktion eines rumä-nischen Benzins mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid umgesetzt wurde, in der Hoffnung, daß nur das Benzol reagieren würde. Das erhaltene Keton war aber nicht reines Acetophenon, sondern enthielt in erheblichen Mengen auch aliphatische Ketone¹⁵⁾, die nur aus den gesättigten Kohlenwasserstoffen des Benzins entstanden sein konnten.

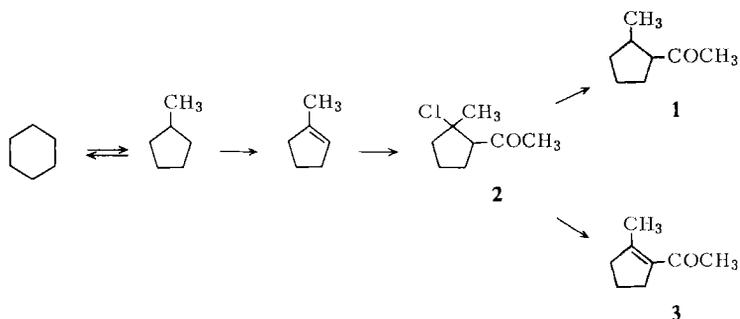
Von dieser Beobachtung ausgehend, begann *Nenitzescu* die nähere Untersuchung dieser Reaktion an verschiedenen einheitlichen Kohlenwasserstoffen. Es seien hier die aus einigen Alkanen und Cycloalkanen mit Acetylchlorid gewonnenen Ketonen^{19,25,27,38,48)} formelmäßig wiedergegeben:



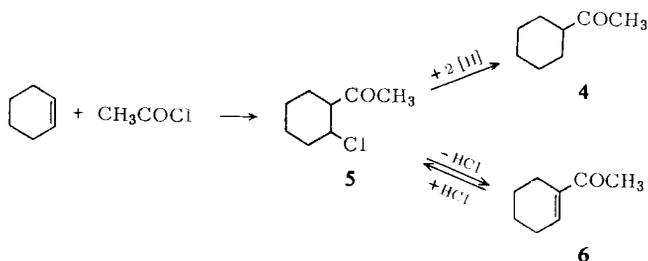
Die auffälligste Erscheinung bei allen diesen Umsetzungen, mit Ausnahme der des Cyclopentans, war, daß die erhaltenen Ketone ein geändertes, verzweigtes Grund-gerüst besaßen. Im Falle des Cyclohexans bildet sich nur das 5-Ring-Keton **1**.

Durch nähere Untersuchung der Reaktionsbedingungen kam *Nenitzescu* zu dem Schluß, daß der Reaktionsverlauf von der Aluminiumchlorid-Qualität abhängig ist: Wasserfreies, frisch sublimiertes Aluminiumchlorid führt im Falle des Cyclohexans ausschließlich zum gesättigten Keton **1**, während feuchtes Aluminiumchlorid das ungesättigte Keton **3** ergibt. Durch systematische „Vergiftung“ des Katalysators mit

Wasser (oder Aceton, Nitrobenzol) konnte die Reaktion zur ausschließlichen Bildung des ungesättigten Ketons **3** gelenkt werden²⁶⁾. Für die Entstehung des Ketons aus dem gesättigten Kohlenwasserstoff wurde folgendes Bild vorgeschlagen^{33,48)}.



Um die Hypothese der Entstehung eines Olefins in dieser Reaktion zu prüfen, setzte *Nenitzescu* Cyclohexen und Acetylchlorid in Cyclohexan in Gegenwart von Aluminiumchlorid um. Die Reaktion führte, je nach Anwendung von „vergiftetem“ oder wasserfreiem Aluminiumchlorid zum ungesättigten Keton **6** oder zum gesättigten Keton **4**⁴⁵⁾.



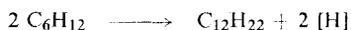
Da das erhaltene gesättigte Keton das Gerüst des ursprünglichen Olefins besaß, konnte man mit Sicherheit annehmen, daß die Ringverengung vor der Acylierung eintritt.

Die Acylierungsreaktion des Cycloolefins mit Säurechloriden in Gegenwart von überschüssigen gesättigten Kohlenwasserstoffen wurde später als „*Reduktive Acylierung nach Nenitzescu*“ bezeichnet.

Es wurde beobachtet, daß im Laufe dieser Acylierungsreaktionen ein Teil des Säurechlorids zum Aldehyd reduziert wurde¹⁹⁾. Ferner wurde festgestellt, daß sich bei den gleichen Reaktionsbedingungen Alkylhalogenide¹⁹⁾ und sogar manche anorganische Halogenide³⁴⁾ reduzieren lassen.

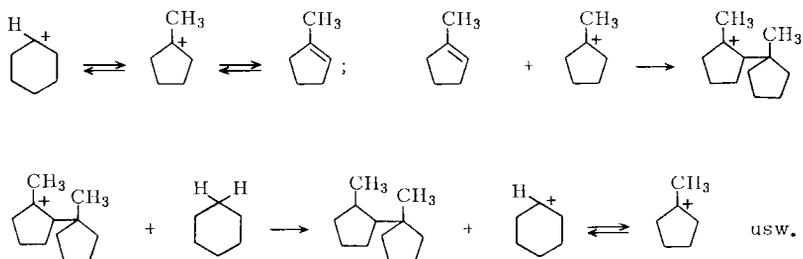


Eine Erklärung der Herkunft des zur Reduktion notwendigen Wasserstoffs wurde durch die Isolierung der Dimerisierungsprodukte vom Typ $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ aus dem als Lösungsmittel verwendeten Cyclohexan erhalten.



Die Reduktionen wurden durch eine Wasserstoffübertragung erklärt¹⁹⁾, in dem Sinne, daß das Aluminiumchlorid den Wasserstoff der gesättigten Kohlenwasserstoffe so stark aktiviert, daß es aus ihm ein H-Atom und zwei Elektronen, also ein negatives H-Ion, abspaltet⁷⁰⁾. Dieses war die erste Deutung (1931) einer Reaktion, die später als „intermolekulare Hydridionen-Übertragung“ bekannt wurde.

Der Mechanismus der Entstehung der dimerisierenden Dehydrierungsprodukte (C₁₂H₂₂) wurde schon 1932 durch eine Kettenreaktion erklärt²⁵⁾; im Jahre 1945 wurden die einzelnen Reaktionsschritte⁷⁰⁾ wie im folgenden Schema formuliert:



Wie sich herausstellte, kann die polymerisierende Dehydrierung auch in Abwesenheit der Halogenverbindungen, die als Wasserstoff-Akzeptoren fungieren, stattfinden. In diesem Fall erleiden die gesättigten Kohlenwasserstoffe bei höheren Temperaturen selbst hydrierende Spaltungen.

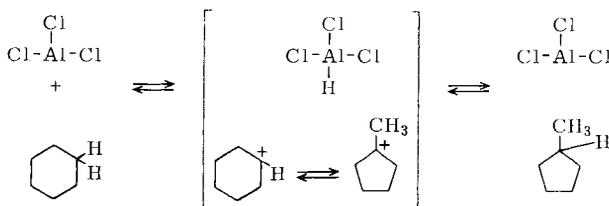
In Bezug auf die bei der Kondensation der Säurechloride mit Cyclohexan beobachtete Ringverengung untersuchte *Nenitzescu* die Bedingungen der *Isomerisierung der Cycloalkane und Alkane in Gegenwart von Aluminiumchlorid*. Er erkannte dabei die Isomerisierung als primären Vorgang, der unter milden Bedingungen verläuft und auch unabhängig von den anderen Reaktionen beobachtet werden kann.

Nenitzescu zeigte, daß frisch sublimiertes Aluminiumchlorid auf Cyclohexan bei dessen Siedetemperatur vollkommen wirkungslos ist. Bei Zusatz von Wasser findet aber die Isomerisierung statt²⁸⁾. Das war der erste Hinweis auf die *Notwendigkeit eines Cokatalysators in der mit Aluminiumchlorid eintretenden Isomerisierung der gesättigten Kohlenwasserstoffe*. Die Untersuchungen der Isomerisierung des Cyclohexans führten aber noch zu einem anderen unerwarteten Ergebnis, nämlich daß die Reaktion nicht vollständig verläuft, sondern zu einem *Gleichgewicht* zwischen Cyclohexan und Methylcyclopentan führt. Bei Siedetemperatur besteht das Gleichgewichtsgemisch aus 75% Cyclohexan und 25% Methylcyclopentan²⁸⁾; es kann auch von Methylcyclopentan aus erreicht werden.

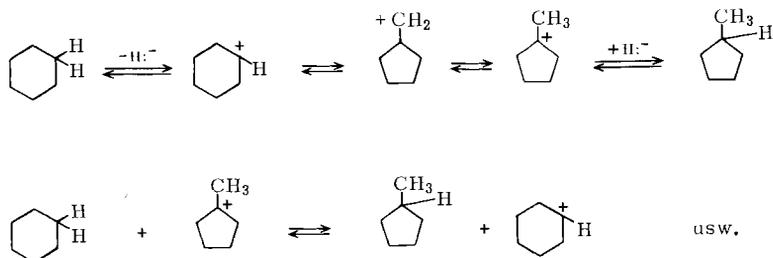


Ähnliche, zum Gleichgewicht führende Isomerisierungen stellten sich auch bei anderen Kohlenwasserstoffen ein³¹⁾. Es seien hier die Isomerisierungen von n-Hexan und n-Pentan erwähnt, die später besonderes industrielles Interesse fanden. Bei höheren Alkanen verlaufen die Reaktionen aber durch die begleitenden Abspaltungen und Polymerisationen komplizierter⁸¹⁾.

Für die Isomerisierung der Cycloalkane in Gegenwart von Aluminiumchlorid setzte *Nenitzescu* schon 1944 (die Arbeit erschien aber erst 1945) einen über Carbonium-Ionen verlaufenden Reaktionsmechanismus voraus. Diese entstehen durch Abspaltung eines „negativen Wasserstoff-Ions aus den gesättigten Kohlenwasserstoffen“. Im gleichen Jahre stellte *P. D. Bartlett* fest, daß in der intermolekularen Hydridionen-Übertragung die Carbonium-Ionen eine Akzeptorrolle spielen; diese Arbeit wurde aber *Nenitzescu* erst später bekannt, da in den Nachkriegsjahren die chemischen Zeitschriften schwer zugänglich waren.



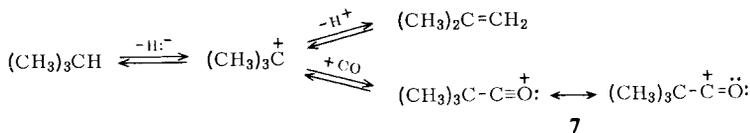
Die aktivierende Wirkung des Wassers (des Co-Katalysators) in der mit Aluminiumchlorid eintretenden Isomerisierung der Cycloalkane und Alkane wurde erst in den Jahren 1945–1955 aufgeklärt. Es wurde angenommen, daß durch Anlagerung des Wassers an Aluminiumchlorid eine starke komplexe Säure $\text{H}^+[\text{AlCl}_3\text{OH}]^-$ entsteht, welche einem Kohlenwasserstoff ein Hydridion zu entreißen vermag, wodurch unter Wasserstoff-Entwicklung ein Carbonium-Ion erzeugt wird.



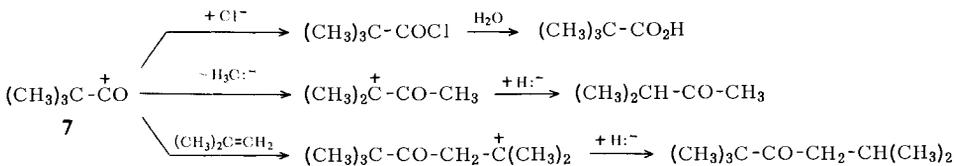
Bei der Umsetzung von Cyclohexan oder anderen gesättigten Kohlenwasserstoffen⁸¹⁾ mit feuchtem Aluminiumchlorid gelang es *Nenitzescu*, am Anfang der Reaktion eine kleine Menge Wasserstoff nachzuweisen. Die Rolle des Aktivators beschränkt sich nur auf die Erzeugung der ersten Carbonium-Ionen; für den weiteren Verlauf der Kettenreaktion (Isomerisierungen, Hydridionen-Übertragungen) sind die Carbonium-Ionen verantwortlich, da diese die Rolle der komplexen Säure übernehmen⁸¹⁾. In der Alkanreihe verlaufen die Reaktionen durch die begleitenden Abspaltungen und Polymerisationen komplizierter.

1932–1934 untersuchte *Nenitzescu*, teilweise gemeinsam mit *H. Hopff* aus Ludwigshafen, den Kondensationsmechanismus der Alkane und Cycloalkane mit Kohlenoxid in Gegenwart von Aluminiumchlorid⁴⁶⁾. Da in der ursprünglichen Auslegung eine anomale Anlagerung des hypothetischen Formylchlorids angenommen wurde, wiederholte er 1959 diese Arbeit, obwohl die experimentellen Tatsachen mit dem vorgeschlagenen Mechanismus übereinzustimmen schienen. Die neuen Ergebnisse, von der

Annahme einer direkten Reaktion zwischen Kohlenoxid und einem Carbonium-Ion ausgehend, führten zu einem anderen Mechanismus¹¹⁸⁾. Für die Gesamtumsetzung des Isobutans ergab sich die folgende Formelreihe. Als Zwischenprodukte fungieren das Acylium-Ion **7** und das Isobuten:

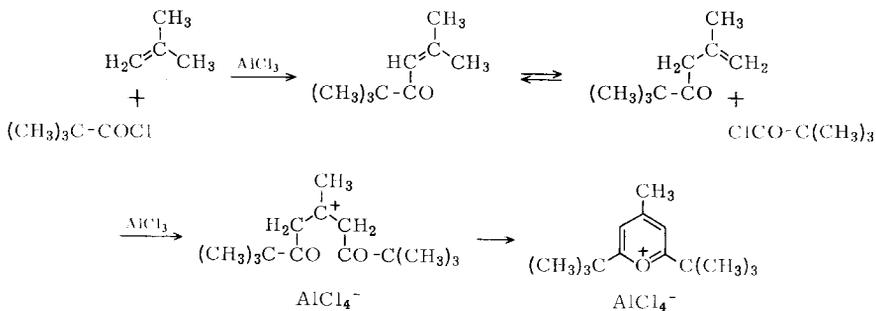


Die weiteren Reaktionen des Acylium-Ions lassen die Reaktionsprodukte folgendermaßen erklären:



Die Umwandlung des Pivaloylchlorids in Methylisopropylketon brachte einen endgültigen Beweis für diesen Reaktionsmechanismus.

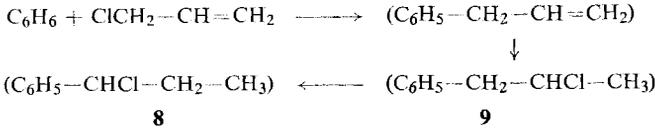
In diesem Versuch wurde erstmals eine Bis-Acylierungsreaktion des Isobutens unter Bildung eines Pyryliumsalzes¹¹⁹⁾ beobachtet.



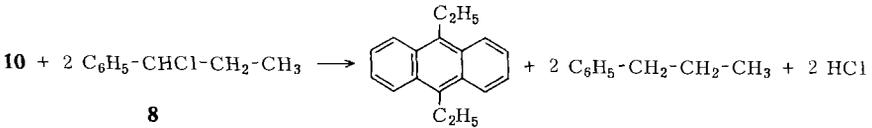
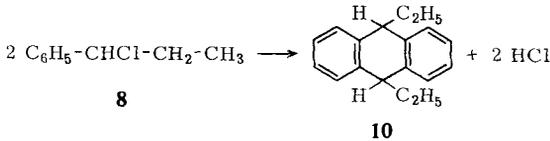
Die Reaktion zeigte sich als allgemein verwendbar und bietet eine bequeme synthetische Methode zur Herstellung der Pyryliumsalze^{119, 156, 193, 199)}. Im Laufe dieser Versuche wurde auch die Bildung von Tris-Acylierungsprodukten beobachtet^{154, 171)}.

Nenitzescu brachte auch die erste Beweisführung einer *Hydridionen-Übertragung in der Seitenkette der Arylalkane*. Der Anlaß zur Untersuchung dieser Reaktion war eine Angabe der Literatur, wonach bei der Kondensation des Benzols mit Allylchlorid, in Gegenwart von Aluminiumchlorid, n-Propylbenzol entstehen sollte. Es handelte sich zunächst darum, die Herkunft der beiden überschüssigen Wasserstoffatome zu ermitteln. *Nenitzescu* wies nach (1933), daß in Gegenwart von frisch sublimiertem Aluminiumchlorid über das intermediär auftretende 2-Chlor-1-phenyl-propan (**9**) 1.2-

Diphenyl-propan entsteht, während die Umsetzung mit feuchtem Aluminiumchlorid zu n-Propylbenzol, neben äquivalenten Mengen 9,10-Diäthyl-anthracen, führt^{29,244)}.

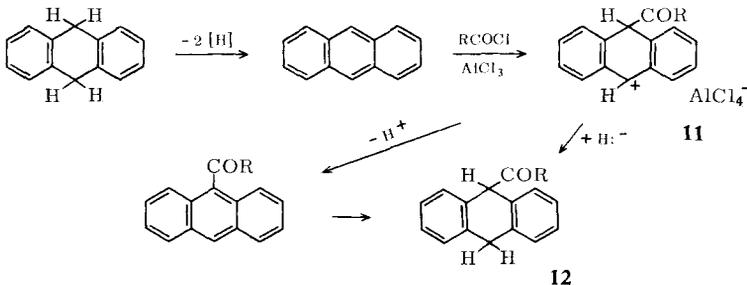


Es wurde angenommen, daß zuerst eine *Anschütz*sche Kondensation des 1-Chlor-1-phenyl-propans (**8**) zum Diäthyl-dihydroanthracen **10** eintritt, welches unter Bildung des 9,10-Diäthyl-anthracens als Wasserstoffdonator für die Reduktion des Halogen-derivates zum n-Propylbenzol dient. Ersetzt man Aluminiumchlorid durch Eisen-trichlorid, so kann man **8** isolieren.



Diese Hydridionen-Übertragung, die im Laufe der Synthese eines Anthracen-derivates beobachtet wurde, erklärt die gleichartigen *Anschütz*schen Anthracen-synthesen.

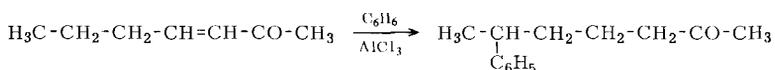
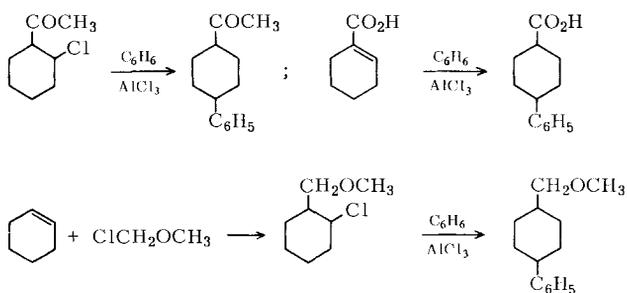
Im Falle der Acetylierung bzw. Benzoylierung des 9,10-Dihydro-anthracens lassen sich die erhaltenen Produkte ebenfalls durch eine Hydridionen-Übertragung erklären. Folgender Mechanismus^{58,244)} wurde vorgeschlagen:



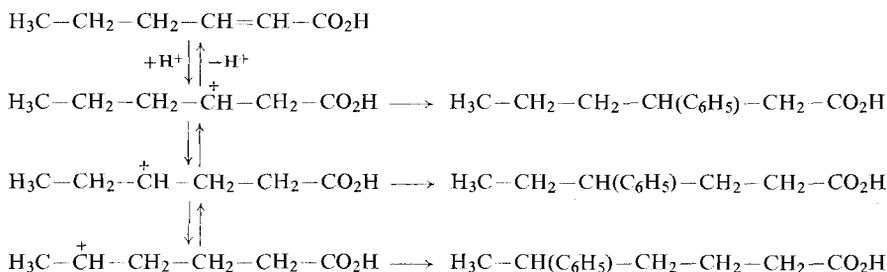
Eine modernere Auslegung^{198,244)} nimmt eine direkte Wasserstoffübertragung von Dihydroanthracen auf das Kation **11** an.

Eine intramolekulare Hydridionen-Übertragung in Kohlenwasserstoffketten und -ringen wurde 1935 von *Nenitzescu* bei der Umsetzung von Chlorketonen mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid beobachtet. Es wurde festgestellt, daß eine normale Friedel-Crafts-Kondensation stattfindet; das Phenyl nimmt aber nicht die Stelle des Chlors ein, sondern eine möglichst weit entfernte Stellung von der Carbonylgruppe.

Die Reaktion ist von allgemeiner Bedeutung. α,β -Ungesättigte Ketone oder α,β -ungesättigte Säuren^{39,50}), α,β -ungesättigte Äther⁴⁷) sowie 1,2-Dihalogen-Verbindungen^{49,62}) verhalten sich wie die Chlorketone. Es seien hier einige Ergebnisse formelmäßig wiedergegeben:



Um den Mechanismus dieser Reaktionen aufzuklären, wurde 2-Hexencarbonsäure mit Aluminiumchlorid und Benzol behandelt. Neben der früher isolierten 5-Phenylcapronsäure⁶³) wurden auch die 3- und 4-Phenylcapronsäuren²¹¹) nachgewiesen. 1937–1940 nahm *Nenitzescu* an, daß sich zuerst Salzsäure an die Doppelbindung anlagert und das erhaltene Chlorderivat sich dann unter der ionisierenden Wirkung des Aluminiumchlorids isomerisiert. Nach einer späteren Auffassung^{99,211}) findet die Isomerisierung im Carbonium-Ion unter Hydridionen-Übertragung statt.



Untersuchungen über ungesättigte Carbonsäuren mit längeren Ketten ergaben, daß die Phenylgruppe bis zu dem vorletzten Kohlenstoffatom der Kette zu finden ist, ohne jedoch bis an die endständige Methylgruppe zu wandern¹⁵¹).

Führt man diese Umsetzung bei erhöhter Temperatur (80°) aus, so findet eine intramolekulare Kondensation der zuerst entstandenen Phenylalkylcarbonsäuren unter Bildung eines Gemisches bicyclischer Ketone²¹¹⁾ statt.

Die Hydridionen-Übertragung wurde auch bei cyclischen Carbonsäuren verschiedener Ringgröße, z. B. bei Cycloalkylenessigsäuren, beobachtet. Unveröffentlichte Arbeiten über das Verhalten der Cyclopentylidenessigsäure bei niedriger und erhöhter Temperatur bestätigten die oben erwähnten Ergebnisse. Es wurde *cis*- und *trans*-2-Phenyl-cyclopentyllessigsäure neben *cis*-3-Phenyl-cyclopentyllessigsäure nachgewiesen. Im Falle der Cyclobutylidenessigsäure tritt auch eine intermolekulare Hydridionen-Übertragung unter Ringöffnung und Bildung der isomeren Phenyl-hexansäure ein. In dieser Reaktion wurde der Wasserstoffdonator isoliert.

Über den Mechanismus der Alkylierungsreaktion in der aromatischen Reihe

Isomerisierung der Phenylalkane

Nenitzescu steuerte bemerkenswerte Beiträge zur Erklärung der Alkylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen bei. Die Umlagerungen, die eine *Friedel-Crafts*-Reaktion begleiten, wurden ausführlich untersucht. Es ergab sich, daß diese entweder vor der eigentlichen Substitution im Alkylierungsmittel oder im fertig gebildeten Phenylalkan stattfinden können¹⁰⁸⁾.

Umlagerungen der ersten Art beruhen auf intramolekularen irreversiblen Hydridverschiebungen der intermediär auftretenden Carbonium-Ionen; dabei entstehen häufig verzweigtere Phenylalkane in einer kinetisch gesteuerten Reaktion. Im Gegensatz dazu sind die durch feuchtes Aluminiumchlorid bewirkten Umlagerungen der Phenylalkane offenbar thermodynamisch gelenkt. In diesem Fall nimmt die Stabilität der erhaltenen Phenylalkane, umgekehrt wie bei der *Friedel-Crafts*-Alkylierung, in der Reihenfolge prim. > sek. > tert. zu. Die oben erwähnte Betrachtung der Phenylalkan-Umlagerungen konnte eine Erklärung für die „anormalen“ Reaktionsprodukte der *Friedel-Crafts*-Alkylierung bringen.

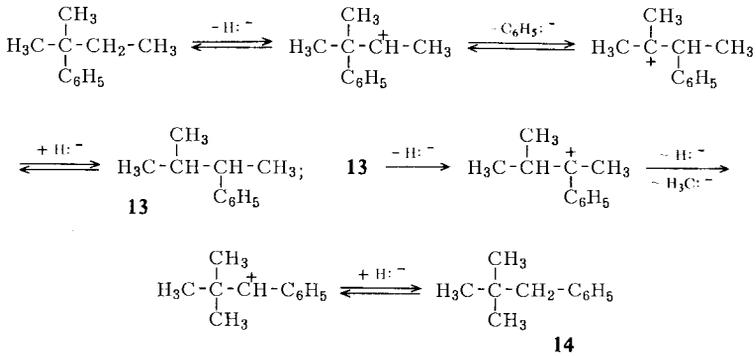
Als Unterlage für die oben genannten Schlußfolgerungen dienten die Experimente über Isomerisierungen in der Phenyl- und Diphenylalkan-Reihe^{108, 125, 127, 162, 168, 192)}.

Den ersten Hinweis für das Vorkommen einer Umlagerung in dem gebildeten Phenylalkan lieferte eine von *Roberts* (1957) beobachtete Isomerisierung von *n*-Propylbenzol zum Isopropylbenzol. *Nenitzescu* stellte fest, daß die Umlagerung eine zum Gleichgewicht führende, thermodynamisch bestimmte Reaktion ist¹⁰⁸⁾.



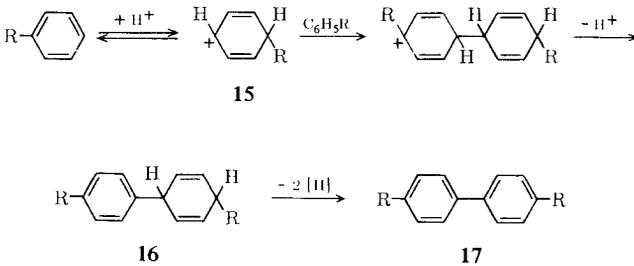
Die Untersuchungen wurden mit anderen Phenylalkanen erweitert: aus sek.-Butylbenzol wurde Isobutylbenzol hergestellt. Aus tert.-Amylbenzol wurde, je nach Reaktionsbedingungen, 3-Methyl-2-phenyl-butan (**13**) oder Neopentylbenzol (**14**) isoliert.

Für die durch feuchtes Aluminiumchlorid hervorgerufenen Umlagerungen der Phenylalkane wurde ein ähnlicher Mechanismus wie für die Isomerisierung der Alkane und Cycloalkane angenommen. Für das tert.-Amylbenzol führt diese Auffassung zu folgendem Reaktionsschema:



Der Mechanismus der Schollischen Reaktion

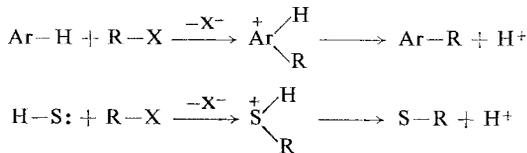
Ein anderer Beitrag zur aromatischen Substitution wurde im Falle der *Schollischen* Reaktion gebracht. *Neitzescu* führte diese in Gegenwart einer einheitlichen protischen Säure (z. B. Benzolsulfonsäure) durch; das Dihydroderivat **16** geht infolge einer intermolekularen Hydrid-Übertragung in das Diarylderivat **17** über. Diese Ergebnisse lieferten einen Beweis^{106, 123, 197)} für eine durch normale elektrophile Substitution verlaufende Reaktion des aromatischen Kohlenwasserstoffs mit seiner konjugierten Säure **15**.



Durch Benzolsulfonsäure katalysierte Friedel-Crafts-Reaktionen

Als *Neitzescu* 1953 die Untersuchungen auf diesem Gebiet angefangen hatte, nahm man an, daß bei der aromatischen, aber auch bei der nucleophilen aliphatischen Substitution, ein stetiger Übergang vom typischen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus (im Falle der primären Derivate) zum $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus (bei tertiären Derivaten) stattfindet.

Es kam aber auch eine Analogie zwischen einer *Friedel-Crafts*-Alkylierungsreaktion und einer solvolytischen Reaktion in Frage; in der aromatischen Substitution sollte der Kohlenwasserstoff die Rolle des Lösungsmittels als Elektronenspender, S_{H} , übernehmen:



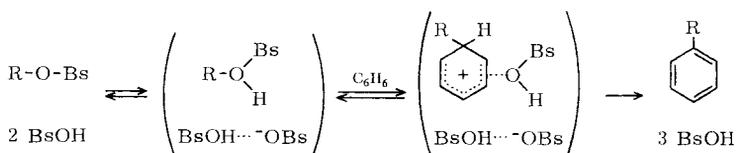
Nenitzescu schlug ein quantitatives Studium der aromatischen Alkylierung mittels kinetischer Messungen vor. Zur Ausführung wurde die Alkylierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe mittels Benzolsulfonsäure-alkylestern gewählt.

Die kinetischen Messungen der Kondensation des Benzolsulfonsäure-benzylesters in überschüssigem Benzol zeigten eine Katalyse (Autokatalyse) unter der Einwirkung der entstandenen Benzolsulfonsäure. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt in der Reihenfolge Benzol < Toluol < Xylol, was für eine Beteiligung des aromatischen Kohlenwasserstoffs an dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt spricht.



Eine gleichartige Kinetik wurde auch für die benzolsulfonsäure-katalysierten Alkylierungen mit Benzylbromid, -chlorid und -fluorid gefunden^{83, 120, 121}). Umsetzungen mit kernsubstituierten Benzolsulfonsäure-benzylestern zeigten, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten in der Reihenfolge $\text{NO}_2 < \text{Cl} < \text{H} < \text{CH}_3$ ⁸²) zunehmen. Das Ergebnis sowie der große negative Wert der *Hammett*-Konstante konnte mit einer Destabilisierung bzw. Stabilisierung des Benzyl-Kations gedeutet werden. Die Reaktionen mit primären und sekundären Alkylbenzolsulfonsäureestern brachten zusätzliche Beweise für eine monomolekulare Reaktion.

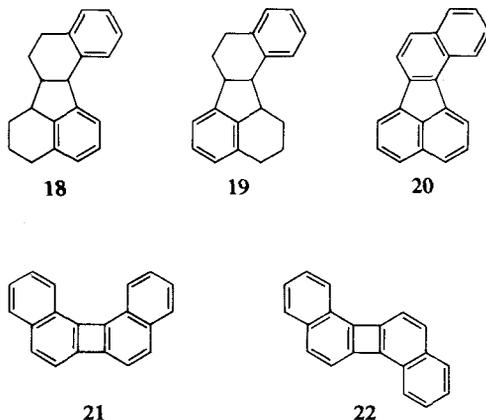
Die Ergebnisse der kinetischen Messungen sahen auf den ersten Blick erstaunlich aus. Die Tatsache, daß die Alkylierungsreaktion der dritten Ordnung folgt, wurde damit erklärt, daß sich am Ionisierungsschritt zwei Moleküle Benzolsulfonsäure beteiligen¹⁸⁰).



Im Zusammenhang mit der katalytischen Rolle der Benzolsulfonsäure wurden die Eigenschaften dieser Säure in Benzol untersucht. Die ebullioskopischen Messungen⁹³) bewiesen die Assoziation der Benzolsulfonsäure in Benzol. Der aus kinetischen Messungen indirekt hergeleitete Wert¹⁸¹) stimmte mit dem aus ebullioskopischen Messungen gefundenen überein, was ein Argument zur Stütze des vorgeschlagenen Mechanismus darstellte.

Untersuchungen in der Cyclobutanreihe

Schon aus den Aufzeichnungen der Jahre 1940–1945 tritt *Nenitzescu*s Interesse für einige theoretische Aspekte der Cyclobutadien-Chemie hervor. Der Ausgangspunkt der eigenen Arbeiten war jedoch die Feststellung (1943–1945)⁷⁶), daß den aus Tetralin und Aluminiumchlorid (*Dansi* und *Ferri*, 1941) oder aus Dialin und Schwefelsäure entstandenen Kohlenwasserstoffen sowie auch ihren Dehydrierungsprodukten ein Benzofluoranthren-Gerüst **18** bzw. **19** und **20** zugeordnet werden muß, und nicht die Cyclobutadien-Strukturen **21** und **22**.



Die Synthese einiger Dibenzobiphenylene vom Typ **21** wurde als eine vorübergehende Beschäftigung behandelt. Bald aber wandte sich sein Interesse neuen Synthesewegen der grundlegenden Vertreter dieser Klasse, des Cyclobutadiens und des Benzocyclobutadiens, zu.

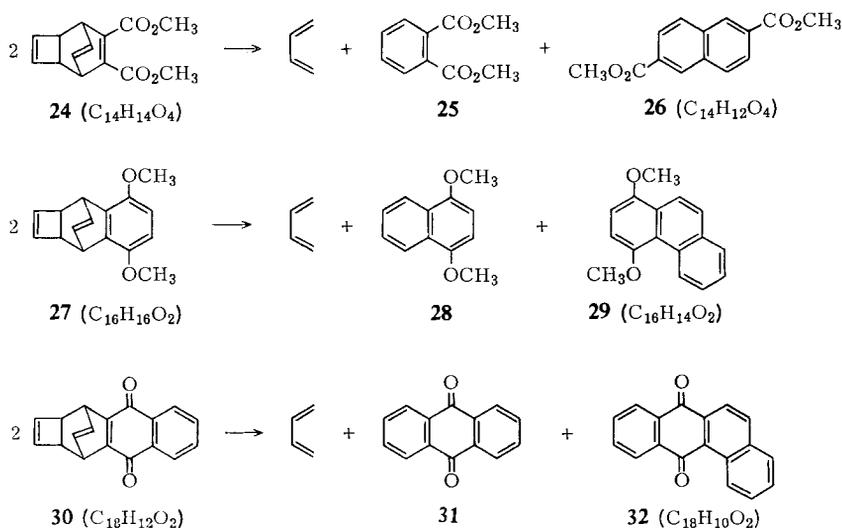
Am Anfang dieser Untersuchungen meinte *Nenitzescu*, daß „der Mißerfolg früherer Untersuchungen, durch Synthese Cyclobutadien herzustellen, nicht als endgültig betrachtet werden kann. Auch wenn sich diese Verbindung als zu instabil erweisen sollte, um sie in Substanz isolieren zu können, scheint eine experimentelle Untersuchung der Bildungsreaktionen des Cyclobutadiens wohl der Mühe wert, um bessere Kenntnisse der Umsetzungen zu bekommen, durch welche sich das Cyclobutadien in stabile Verbindungen umwandelt. Es ist anzunehmen, daß diese Umsetzungen grundlegende Reaktionen für die cyclischen, pseudoaromatischen Systeme solcher Art sind“⁽¹²⁴⁾.

Untersuchungen zur Herstellung des Cyclobutadiens

Für die Darstellung des Cyclobutadiens versuchte *Nenitzescu* im Laufe der 15 Jahre dauernden Untersuchungen mehrere Möglichkeiten; aus Halogencyclobutan-Verbindungen durch Abspaltung von HX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, +\text{NR}_3$) mit Basen oder von Halogen mit Metallen; aus Cyclooctatetraen-Addukten durch thermische Zersetzung; oder (in der letzten Zeit) Cyclodimerisierung von Acetylenen mittels Übergangsmetallen.

Willstätters (1905) und *Buchmanns* (1942) Untersuchungen brachten den Hinweis, daß die *trans*-1.2-disubstituierten Cyclobutane bevorzugt zu 1-substituierten Cyclobutenen eliminieren.

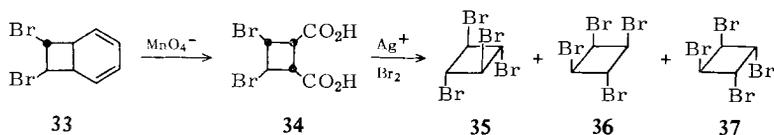
Nenitzescus erste Versuche gingen deshalb vom 1.3-disubstituierten Cyclobutan aus, da aus diesem bei jeder Eliminierungsart das gewünschte Dien erhalten werden konnte.



nicht möglich war, Cyclobutadien zu gewinnen. *Neitzescu* untersuchte deshalb die andere klassische Methode für eine Alken-Darstellung, nämlich die Halogen-Eliminierung mittels Metallen.

Die Enthaloogenierung der *Halogencyclobutane*, deren Synthese ein eigenes Untersuchungsproblem war, brachte einen Beweis für das intermediäre Entstehen des Cyclobutadiens durch Isolierung seiner Stabilisierungsprodukte oder Derivate.

Die stereoisomeren Tetrabromcyclobutane **35**, **36** und **37** wurden aus dem Cyclooctatetraen-dibromid **33** synthetisiert⁽¹¹⁾:

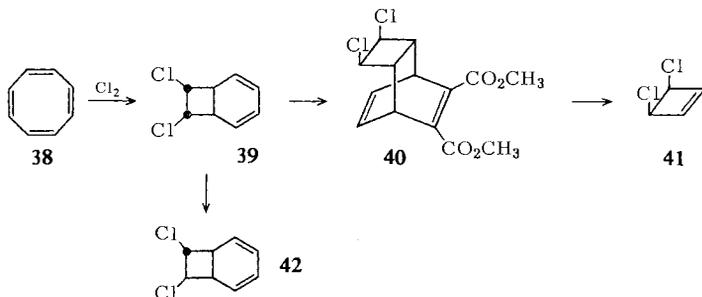


Die Isomeren **36** und **37** wurden später, im Laufe der Untersuchungen über den Mechanismus der *Hunsdieckerschen* Reaktion^(115,229) isoliert.

1963 beobachtete *Neitzescu*, daß außer dem bekannten Addukt des Cyclooctatetraen-dichlorids mit Acetylendicarbonsäureester (*Reppe*, 1948) in der *Diels-Alder*-Reaktion auch ein isomeres Addukt **40** entsteht; dieses letztere stellte sich als Hauptprodukt heraus, wenn man die Dien-Synthese ausgehend von rohem Cyclooctatetraen-dichlorid durchführte^(183,190).

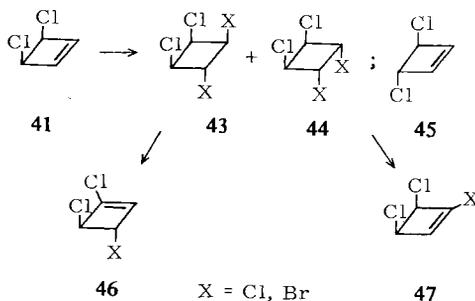
Eine ausführliche Untersuchung dieser Reaktion führte zu dem Schluß, daß das primäre Produkt der *Chloranlagerung an das Cyclooctatetraen* das *cis*-Dichlorid **39** ist (d. h. es tritt eine *cis*-Anlagerung ein); dieses wandelt sich in Anwesenheit von Säuren in das *trans*-Isomere **42** um. (Später, 1965, wurden diese Beobachtungen von *R. Huisgen* durch NMR-Spektroskopie bestätigt.)

Durch thermische Spaltung des Adduktes **40** wurde *cis*-3,4-Dichlor-cyclobuten (**41**) erhalten^{183,190}. Diese Verbindung erwies sich thermisch stabiler als das *trans*-Isomere; bei höherer Temperatur geht es in das *cis*-*trans*-Dichlorbutadien über (Criegee, 1965).



Das *cis*-3,4-Dichlor-cyclobuten (**41**), heute als *Nenitzescu-Dichlorid* bekannt, wurde später ein leicht zugängliches Ausgangsprodukt für andere Synthesen^{190, 210, 222, 225}). Durch heterolytische Halogenanlagerung²²³) wurden die Tetrahalogen-cyclobutane **43** gewonnen; ein Gemisch aus **43** und **44** läßt sich unter homolytischen Bedingungen erhalten.

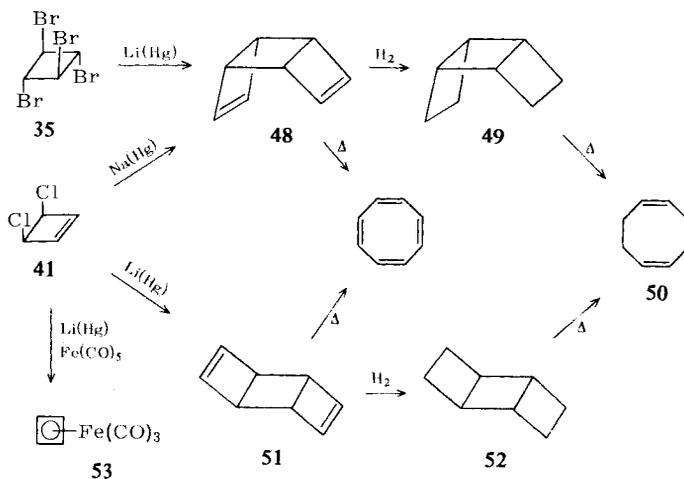
Das Tetrachlorid **43** (X = Cl) führte bei partieller Enthalogenerung mittels Lithiumamalgam zu *trans*-3,4-Dichlor-cyclobuten (**45**) (1968); unter den gleichen



Reaktionsbedingungen wurde aus den Verbindungen **43** (X = Br) und **44** (X = Cl, Br) das *cis*-Dichlorcyclobuten **41** gewonnen²²⁵). Durch Halogenwasserstoff-Eliminierungen mit Basen wurden Trihalogen-cyclobutene **46** bzw. **47** erhalten²²⁴).

Die *Cyclobutadien-Dimeren* wurden durch Enthalogenerung der oben erwähnten Verbindungen hergestellt. Aus *all-trans*-Tetrabromcyclobutan **35** mittels Lithiumamalgam wurde 1959 das *syn-Dimere des Cyclobutadiens* (mit *syn*-Tricyclooctadien-Gerüst) **48** erhalten^{111,152}). Dasselbe *syn*-Dimere **48** wurde einige Jahre später aus *cis*-Dichlorcyclobuten **41** mittels Natriumamalgam gewonnen¹⁹¹). Wahrscheinlich tritt dabei Cyclobutadien als Zwischenstufe auf. Überraschenderweise führte die

Dehalogenierung von **41** mittels Lithiumamalgam zu dem *anti*-Tricyclooctadien (*anti*-Dimeres) **51**; in diesem Fall tritt möglicherweise eine *Wurtzsche* Reaktion ein¹⁹¹.



Die Enthalo-genierung der Verbindungen **44**, **46** und **47** liefert ebenfalls die Dimeren des Cyclobutadiens. Ein unterschiedliches Verhalten war bei dem Isomeren **43** ($X = \text{Cl}$) zu beobachten, welches bei der Umsetzung mit Lithiumamalgam in Äther oder THF zu *Cyclobuten* führt²²⁵). Auch aus *trans*-Dichlorcyclobuten **45** ist mittels Lithiumamalgam in ätherischer Lösung Cyclobuten erhältlich; arbeitet man dagegen in Aceton als Lösungsmittel, so bildet sich das *anti*-Dimere **51**.

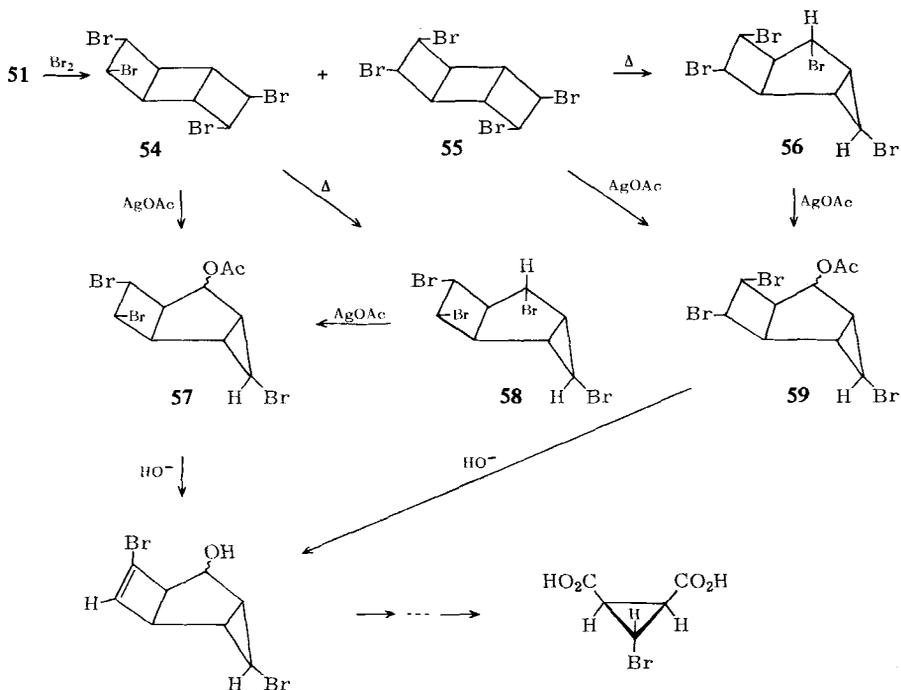
Im Laufe dieser Untersuchungen wurde auch ein Silbernitrat-Komplex $\text{C}_4\text{H}_4\text{AgNO}_3$ isoliert¹¹¹), dessen Struktur, wie sich beweisen ließ, nicht dem monomeren Cyclobutadien¹⁸²), sondern dem *syn*-Dimeren **48** entspricht¹⁸⁸). Ein Cyclobutadien-Komplex mit Eisencarbonyl, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3$ **53**, wurde 1967 bei der Umsetzung des *cis*-Dichlorcyclobutens **41** mittels Lithiumamalgam in Gegenwart von Eisenpentacarbonyl erhalten. Derselbe Komplex wurde von *Pettit* (1965) aus *Nenitzescu*-Dichlorid **41** bei der Behandlung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ dargestellt.

Durch Hydrierung gehen die beiden Dimeren des Cyclobutadiens (**48** und **51**) in die *syn*- und *anti*-Tricyclooctane **49** und **52** über¹⁹¹). Beim Erwärmen dieser Systeme wurden die mittleren Cyclobutan-Ringe geöffnet. So wurde aus **48** und **51** Cyclooctatetraen und aus **49** und **52** 1,5-Cyclooctadien (**50**) erhalten¹⁹¹).

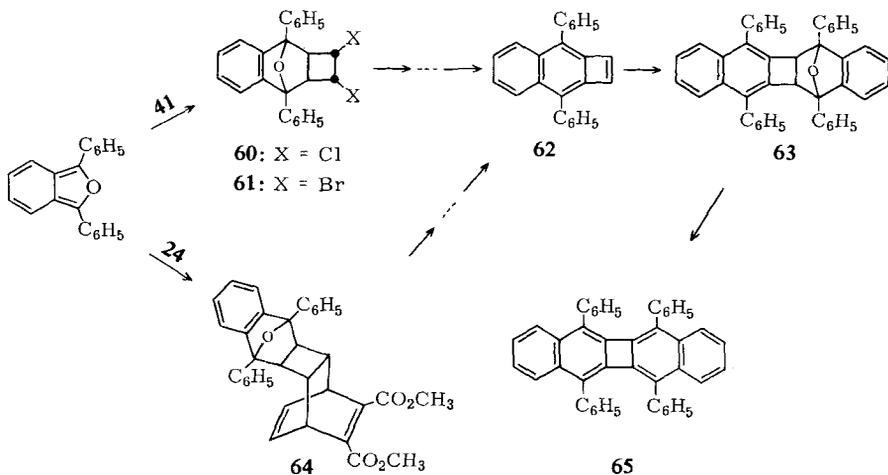
Durch Addition von Brom an das *anti*-Dimere **51** ließen sich zwei isomere Tetrabromtricyclooctane (**54** und **55**) gewinnen²³⁶), die beim Erhitzen statt der erwarteten Tetrabromcyclooctadiene die isomeren Bromide **58** bzw. **56** mit Tricyclo[4.2.0.0^{2,4}]octan-Skelett lieferten.

Polycyclische Verbindungen mit Cyclobutanring wurden durch Dien-Synthese des *Nenitzescu*-Dichlorids **41** erhalten^{190, 210, 222}). Es seien hier nur die mit Diphenylisobenzofuran durchgeführten Reaktionen erwähnt.

Es wurde festgestellt, daß bei der Enthalo-genierung der Verbindungen **60** und **61**^{164, 190}) sowie auch bei der thermischen Zersetzung des Adduktes **64**¹⁶⁴) das *Diphe*-



nylnaphthocyclobutadien **62** als kurzlebiges Intermediärprodukt auftritt. Der Beweis für seine Existenz als Zwischenstufe wurde durch Isolierung des Adduktes **63**, welches in das *Tetraphenyl*di**benzobiphenylen** **65** umgewandelt wurde, erbracht.

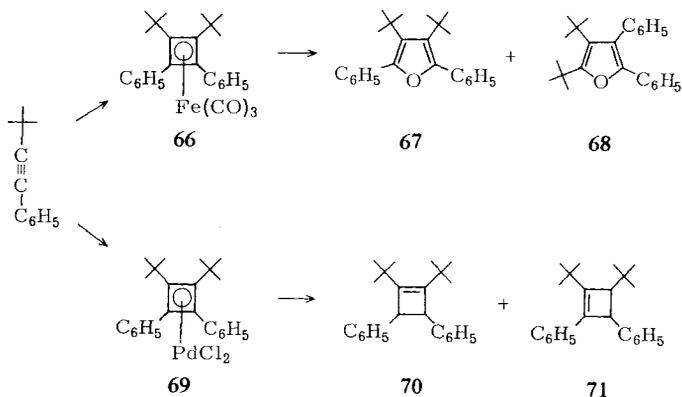


Cyclobutadiene aus Acetylenen

Die Darstellung eines Cyclobutadiens direkt aus einem Acetylen unter katalytischer Wirkung von Übergangsmetallen hatte *Nenitzescu* schon früher versucht. Systeme

matische Versuche mit diesem Ziel wurden aber erst in den letzten Jahren durchgeführt. Als Ausgangsprodukte dienten die tert.-Butylacetylene.

Aus tert.-Butyl-phenylacetylen wurden die Komplexe **66** bzw. **69** erhalten²²³⁾. Versuche, aus diesen Komplexen die Liganden in Freiheit zu setzen, ergaben aus **66** die Furane **67** und **68** und aus **69** die Cyclobutene **70** und **71**.

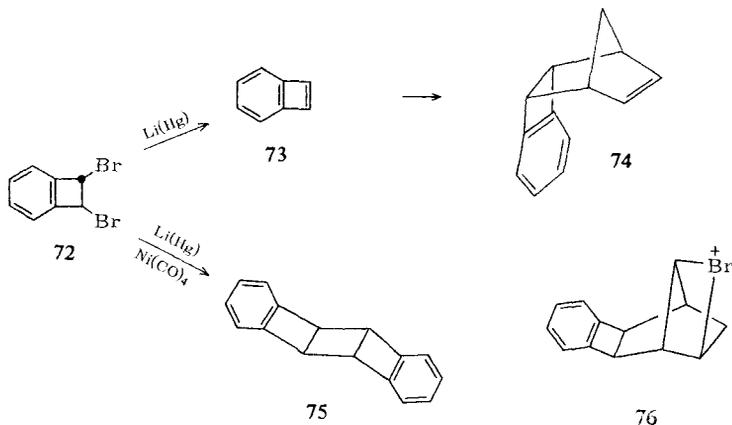


Ähnlich durchgeführte Versuche mit tert.-Butylacetylen und anderen substituierten Acetylenen lieferten Trimerisierungsprodukte^{234, 235)}. Die Struktur einiger Komplexe aus dieser Serie sowie eine ausführliche Untersuchung der Reaktionen dieser Komplexe wird z. Zt. studiert, da die zuerst vorgeschlagenen Formeln mit späteren Beobachtungen (Maitlis, 1970) nicht übereinstimmen.

Untersuchungen in der Benzocyclobutadien-Reihe

Die Forschungen über das Benzocyclobutadien wurden ab 1956 parallel mit denen in der Cyclobutadien-Reihe durchgeführt.

Bei der Behandlung des 1.2-Dibrom-benzocyclobutens **72** mit Lithiumamalgam in Gegenwart von Cyclopentadien erhielt Neitzescu (1957) als Dien-Addukt des kurzlebig auftretenden Benzocyclobutadiens **73** Benzocyclobuteno-norbornen **74**⁹⁸⁾.

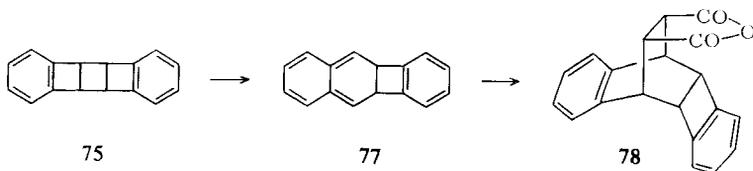


Erwähnt sei, daß bei der Bromanlagerung an *endo*-**74** ein viergliedriges Bromonium-Ion **76** nachgewiesen wurde^{237,245}).

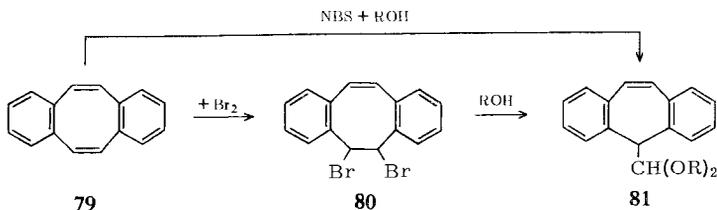
Durch Abfangen des Benzocyclobutadiens mit verschiedenen Dienen wurde eine Reihe polycyclischer Verbindungen mit Cyclobutanring synthetisiert^{160, 170, 176, 179}).

Da im Falle des Tetramethylcyclobutadiens Komplexe mit Übergangsmetallen dargestellt waren (*R. Criegee*, 1958), versuchte *Neitzescu*, Benzocyclobutadien im Entstehungszustand in Form eines Metallkomplexes abzufangen. Die Enthalogenieung des Dibromids **72** in Gegenwart von Nickeltetracarbonyl führte überraschenderweise zu einem Kohlenwasserstoff, der sich als ein neues Dimeres des Benzocyclobutadiens erwies^{113, 159, 179}). Im Gegensatz zu dem bekannten, von *Cava* (1957) dargestellten Dimeren mit Dihydrodibenzobiphenylen-Gerüst, ist das neue Dimere ein linear gebautes *anti*-Dibenzotricyclooctadien **75**.

Das *Neitzescusche Dimere* **75** geht beim Erwärmen sehr leicht in das *sym*-Dibenzocyclooctatetraen **79** über^{135, 179}). Um den Mechanismus dieser Umlagerung zu erklären, nahm *Neitzescu* an, daß die Reaktion über eine *o*-chinoide Zwischenstufe **77** verläuft. Deren Auftreten wurde durch Abfangen mit Dienophilen nachgewiesen (mit Maleinsäureanhydrid entstand z. B. das Addukt **78**)¹⁷⁹).

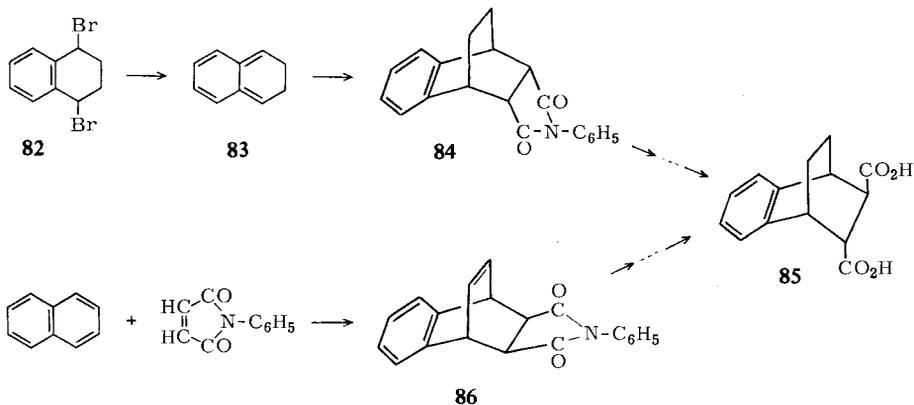


Das auf diese Weise verhältnismäßig leicht zugängliche Dibenzocyclooctatetraen-System wurde näher untersucht. Bei Halogen-Addition fand man¹⁷⁹), daß die solvolytischen Reaktionen unter Ringverengung des mittleren Achtrings verlaufen.

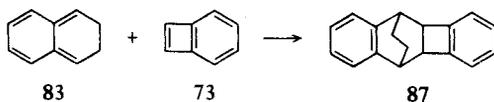


Die *o*-chinoide Verbindung **77** war der Ausgangspunkt der Untersuchungen über *o*-chinoide Kohlenwasserstoffe wie z. B. 2.3-Dihydro-naphthalin (**83**)¹³⁶) und *o*-Chinodimethan (**88**)^{176, 179}). Das Entstehen des 2.3-Dihydro-naphthalins (**83**) aus dem Dibromderivat **82** wurde durch die Isolierung des Adduktes **84** nachgewiesen¹³⁶).

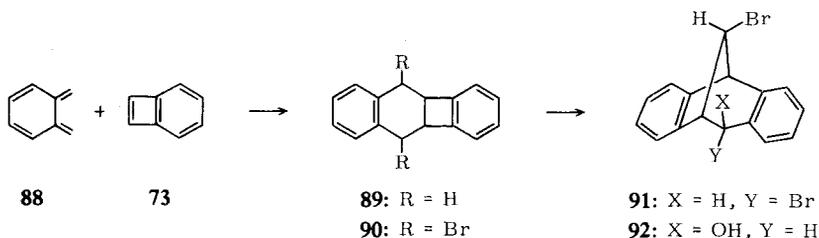
Die Konfiguration des Adduktes **84** wurde durch Vergleich mit dem aus Naphthalin und *N*-Phenyl-maleinimid gewonnenen Dien-Addukt **86** ermittelt.



Aus dem *in situ* erzeugten 2,3-Dihydro-naphthalin (83) und Benzocyclobutadien (73) stellte man den Kohlenwasserstoff 87 dar.



In ähnlicher Weise wurde aus *o*-Chinodimethan (88) und Benzocyclobutadien (73) der Kohlenwasserstoff 89 erhalten^{140, 179}.



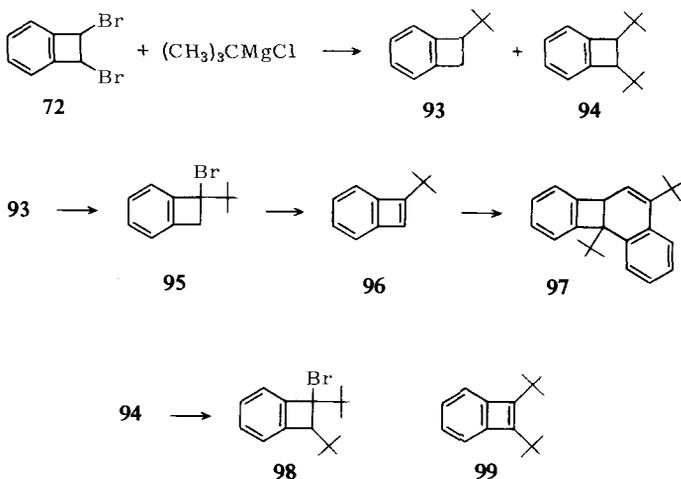
Einige Reaktionen des aus 89 gewonnenen Halogenderivates 90 lassen sich durch eine neuartige Umlagerung des 3.4;7.8-Dibenzo-bicyclo[4.2.0]octa-3.7-dien-Systems in das 2.3;6.7-Dibenzo-bicyclo[3.2.1]octa-2.6-dien-System (91, 92) gut erklären^{194, 195}.

tert.-Butylbenzocyclobutadiene

Schon 1964 versuchte *Neitzescu*, durch sterische Abschirmung stabilisierte Benzocyclobutadiene herzustellen.

Das 1-*tert.*-Butyl-benzocyclobuten 93 und 1.2-Di-*tert.*-butyl-benzocyclobuten 94 wurden aus dem Dibrombenzocyclobuten 72 durch *Grignard*-Reaktion dargestellt²⁴¹.

Die Bromierung von 93 und 94 führte lediglich zu den Monobromverbindungen 95 bzw. 98. Diese ergaben mit Basen statt der Benzocyclobutadiene 96 und 99 nur

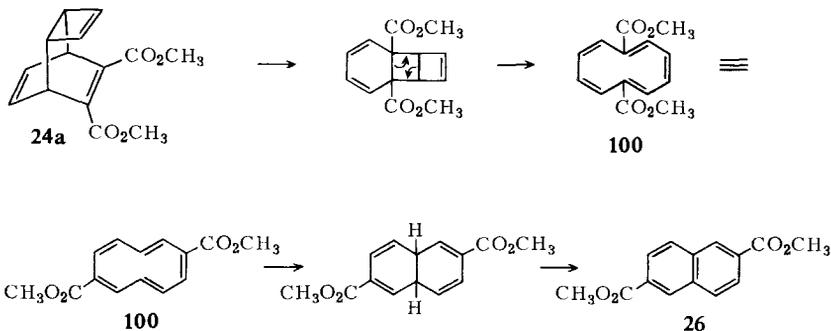


das Dimere **97** bzw. sauerstoffhaltige Produkte²⁴¹). Die Existenz des 1-tert.-Butyl-4,6-dimethyl-benzocyclobutadiens wurde durch Isolierung eines Adduktes bzw. eines Dimeren nachgewiesen²⁴³).

Polycyclische Verbindungen ausgehend von Cyclooctatetraen

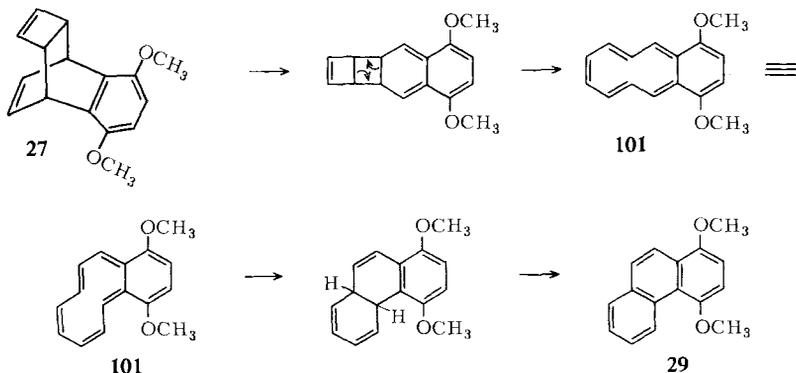
Die in der Cyclooctatetraen-Reihe von *Neitzescu* durchgeführten Arbeiten wurden, wie früher erwähnt, parallel mit denen in der Cyclobutan-Reihe entwickelt.

Eine ausführliche Untersuchung der bei der *thermischen Spaltung der Cyclooctatetraen-Addukte 24, 27, 30* erhaltenen Verbindungen zeigte, daß dieser Prozeß kompliziert verläuft. Neben der *Alder-Rickertschen Spaltung* tritt eine merkwürdige



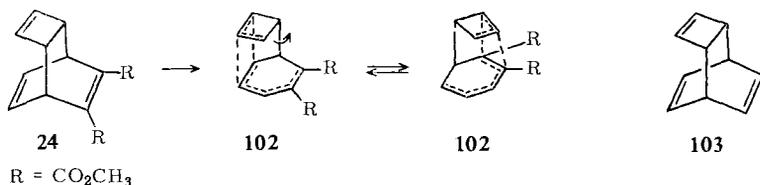
Umlagerung ein⁹⁵), die zur Bildung des 2,6-Dicarbomethoxy-naphthalins **26** (aus **24**), des 1,4-Dimethoxy-phenanthrens **29** (aus **27**) und des Benzanthrachinons **32** (aus **30**) führte. Um den Mechanismus dieser analogielosen Umlagerung (**24** \rightarrow **26**) zu erklären, postulierte *Neitzescu* als Zwischenstufe das *Cyclodecapentaen-Derivat 100*.

Auch die Umlagerung **27** → **29** wurde mittels einer Cyclodecapentaen-Zwischenstufe (**101**) erklärt. Das Auftreten dieser Zwischenstufe nötigte aber im Widerspruch mit der Literatur zur Annahme einer *anti*-Orientierung des Vierrings in dem Addukt **27**.



Um die Konfiguration des Adduktes **27** sicherzustellen, wurden die oben erwähnten Addukte näher untersucht. Die Ergebnisse zeigten, daß auch in dem Addukt **24** der Cyclobutanring eine *anti*-¹¹³⁾ und nicht eine *syn*-Stellung (**24a**) einnimmt.

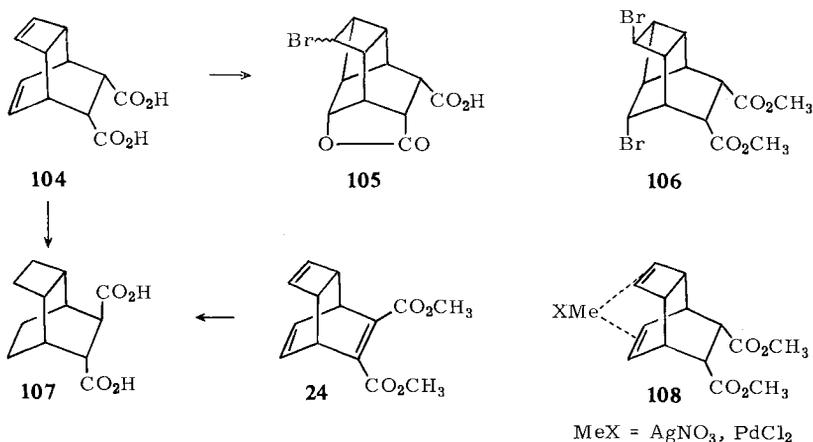
Diese Tatsachen führten zu der Frage, warum der Cyclobutanring in dem Addukt **24** aus einer *anti*- in eine *syn*-Konfiguration übergeht. *Nenitzescu* nahm an (1963), daß die Bindungen zwischen dem Vier- und dem Sechsring nicht simultan aufbrechen. Im Intermediärprodukt **102** kann nämlich der Vierring infolge unbehinderter Rotation, in der jeweils günstigsten Stellung reagieren¹⁸⁵⁾ (*syn* in **24**, *anti* in **27**).



Im Zusammenhang damit wurde die thermische Spaltung des in dieser Reihe grundlegenden Kohlenwasserstoffes, des Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decatriens (**103**) studiert. Diese, später *Nenitzescu-Kohlenwasserstoff* genannte Verbindung wurde durch *Grob*-Abbau der Säure **104** hergestellt¹⁸⁵⁾.

Um die Konfiguration der Cyclooctatetraen-Addukte festzustellen, untersuchte *Nenitzescu* zuerst mit klassischen Methoden (Lactonisierung und Bromlactonisierung¹³³⁾ das Addukt aus Cyclooctatetraen und Maleinsäureanhydrid bzw. die Säure **104**.

Dabei wurde nachgewiesen, daß die Addition von Brom an Tricyclodecadien-Systeme (z. B. **104**) unter Bildung *transanularer Bindungen* und *Käfig-Verbindungen* **105** bzw. **106** erfolgt¹³³⁾. Einige weitere Umsetzungen zeigt das Formelschema.

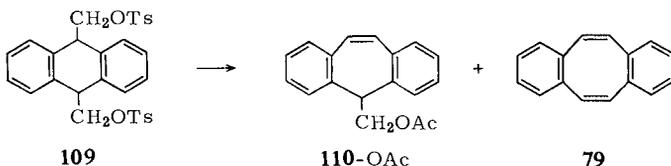


Solvolytische Umlagerungen

Die Carbonium-Ionen-Chemie übte dauernd eine Anziehungskraft auf *Nenitzescu* aus. Die durch Aluminiumchlorid katalysierten Reaktionen sowie auch die *Étardsche* Reaktion waren für ihn Eingangspforten in das Labyrinth dieser geheimnisvollen Zwischenstufen.

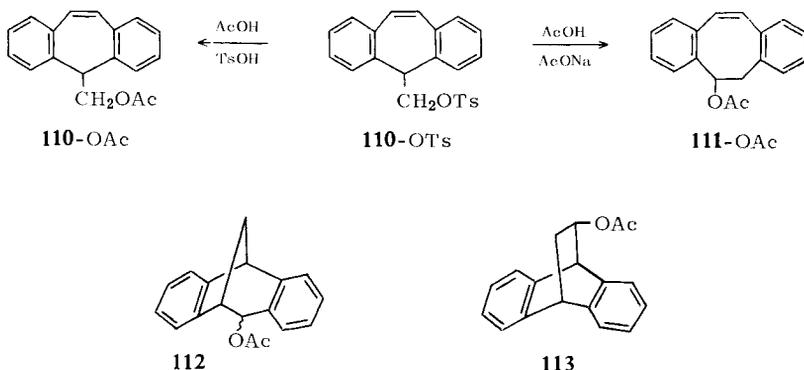
Versuche über das Verhalten der Benzocycloalkan-Systeme in Desaminierungsreaktionen führten zu der Beobachtung, daß bei solchen Reaktionen Ringerweiterungsprodukte entstehen^{114, 153, 165}. Ausgehend von 1.4-Bis-aminomethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin wurden durch doppelte Ringerweiterung Benzocyclooctanverbindungen erhalten¹⁶⁵.

Von besonderem Interesse erschien das Solvolyse-Verhalten des Ditosylats **109**: Tritt bei diesen Reaktionen eine einfache oder eine doppelte Ringerweiterung ein? Die Versuche^{200, 201} führten zu folgendem Schluß: *es entstehen Produkte mit mittelständigem Acht- oder Siebenring, je nach Durchführung der Acetolyse in Gegenwart oder in Abwesenheit eines Puffers*.



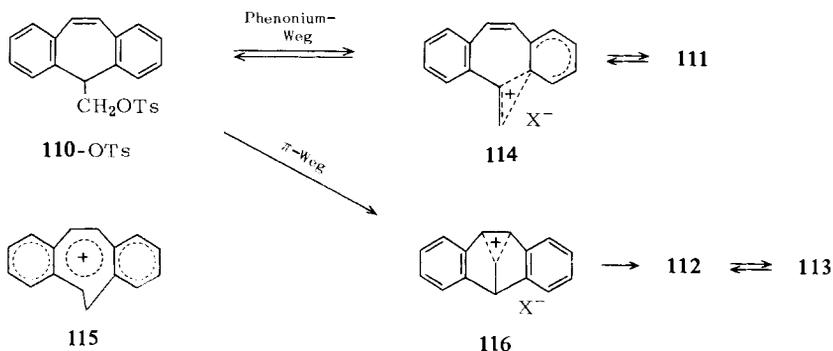
Die Versuche wurden auf die Acetolyse des Tosylates **110-OTs**^{202, 203} erweitert. Auch in diesem Falle läßt sich beweisen, daß in Gegenwart von Natriumacetat zum größten Teil, kinetisch gesteuert, das Produkt **111-OAc**, entsteht, während das in ungepufferter Lösung unter thermodynamischer Lenkung gebildete Hauptprodukt **110-OAc** einen mittelständigen Siebenring enthält.

Es zeigte sich, daß die Umsetzung in gepufferter Lösung auch die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ändert. Außer den Hauptprodukten mit mittelständigem Acht- oder Siebenring (Acetate und Kohlenwasserstoffe) wurden nämlich auch geringe Mengen der bicyclischen Acetate **112** bzw. **113** isoliert.



Diese Ergebnisse lassen die Schlußfolgerung zu, daß bei der Solvolyse der Dibenzocycloheptatrien-Derivate (**110-OTs**) zwei Arten von Reaktionen eintreten: eine Hauptreaktion, unter Bildung eines mittelständigen Sieben- (**110-OAc**) bzw. Achtringderivates (**111-OAc**), und eine Nebenreaktion, zu bicyclischen Acetaten **112** und **113** führend. Die Hauptreaktion verläuft reversibel; bei der Behandlung des Alkohols **111-OH** oder des Acetats **111-OAc** mit Toluolsulfonsäure entsteht durch „internal return“ das Tosylat **110-OTs**.

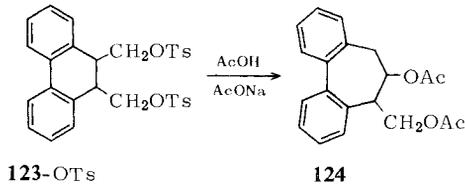
Als Zwischenstufe für die von Ringerweiterung oder Ringverengung begleiteten umkehrbaren Reaktionen der Systeme $\mathbf{110} \rightleftharpoons \mathbf{111}$ wurde das Phenonium-Ion **114** angenommen (Phenonium-Weg); für das Entstehen der bicyclischen Acetate **112** und **113** scheint ein Weg über das durch Beteiligung der Doppelbindung erzeugte nicht-klasische Ion **116** plausibel:



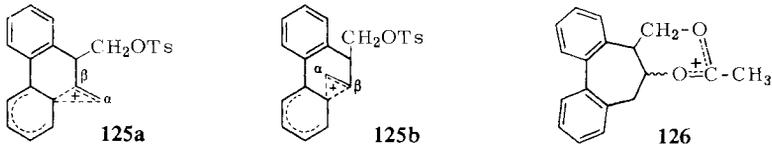
Die Hydrolyse des Bromids **111-Br** verlief 10^5 mal schneller als diejenige des entsprechenden gesättigten Bromids (ohne Doppelbindung im mittleren Ring). Um den großen Unterschied zu erklären, wurde angenommen, daß neben dem Phenonium-Ion **114** das unter starker Beteiligung der Doppelbindung erzeugte Dibenzohomotropylum-Ion **115** auftritt. Dieses wurde aus Derivaten von **110** und **111** mit starken Säuren erzeugt und im NMR-Spektrum direkt beobachtet²²⁸⁾.

Solvolyse mit einer Reihe von Carbonsäuren, von Ameisensäure (stark polar) bis zur Pivalinsäure (wenig polar)²³⁰⁾, ergaben eine Zunahme des π -Wegs von 1 bis 19%.

Die mit einheitlichen *cis*- und *trans*-Isomeren durchgeführten Solvolysen zeigten, daß die Reaktionen stereospezifisch verlaufen. Aus *cis*-**123-OTs** bildet sich *cis*-**124**, während aus *trans*-**123-OTs** nur *trans*-**124** entsteht.



Die Ergebnisse wurden durch das Auftreten der intermediären Phenonium-Ionen **125a** und **125b** erklärt. In der *trans*-Reihe reagiert das Ion **125a** in zwei Stellungen (α, β), während in der *cis*-Reihe, infolge der sterischen Behinderung, das Ion **125b** nur in der β -Stellung angegriffen werden kann. Die Abwesenheit der Produkte mit mittelständigem Achtring bei der Solvolyse der isomeren Tosylate **123-OTs** ließ sich durch das Auftreten des Acetoxonium-Ions **126** als Zwischenstufe erklären. Dadurch wird die Beteiligung der benachbarten aromatischen Ringe und daher auch die zweite Ringerweiterung ausgeschlossen.



Über den Mechanismus von Oxydationen mittels Chromsäure und Chromylchlorid

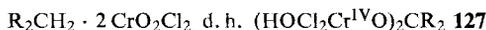
Bei den Arbeiten über die von Aluminiumchlorid bewirkten Umlagerungen der Diphenylalkane benutzte *Nenitzescu* zur Konstitutionsaufklärung die klassische Chromsäureoxydation. Dabei wurde beobachtet, daß die Umsetzungen in Essigsäure als Lösungsmittel zu normalen Oxydationsprodukten führten, während in Anwesenheit von Schwefelsäure Umlagerungsprodukte entstanden¹⁵⁸⁾. Die Umlagerungen konnten experimentell geklärt werden: Zuerst bildet sich ein Ester der Chromsäure, der unter Eliminierung zu einem Alken führt; über ein Epoxid oder ein cyclisches Chromat geht das Alken in ein Glykol über. Dieses erleidet unter Einwirkung der Schwefelsäure eine Pinakolin-Umlagerung zu dem beobachteten Umlagerungsprodukt. Unerklärt blieb noch das Problem, in welcher Weise das Oxydationsmittel den Kohlenwasserstoff angreift. Wäre die Chromsäure ein monoelektronisches Oxydationsmittel, so müßte die C-H-Bindung eine homolytische Spaltung erleiden; im Falle eines bielektronischen Oxydanten müßte ein Carbonium-Ion als Zwischenstufe auftreten.

Ein Beweis zugunsten des ionischen Mechanismus¹³²⁾ wurde durch die in Gegenwart von Azid-Ionen durchgeführten Umsetzungen erbracht.

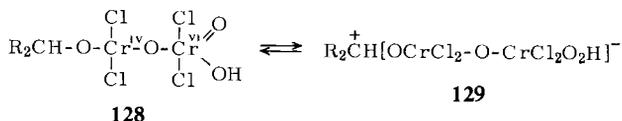
Der Ersatz der Chromsäure in den Oxydationsreaktionen durch Chromylchlorid erlaubt ein Arbeiten in aprotischen Lösungsmitteln und vermeidet dadurch manche

Nachteile der Oxydation mit Chromsäure. Die aus Kohlenwasserstoffen und Chromylchlorid erhaltenen *Étard*-Komplexe waren genügend beständig, um wertvolle Informationen über den Reaktionsmechanismus zu erzielen.

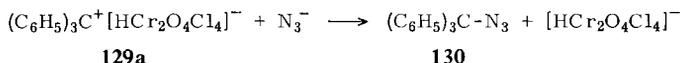
Die ursprüngliche, von *Étard* angenommene Struktur solcher Komplexe sollte mit der Bruttoformel



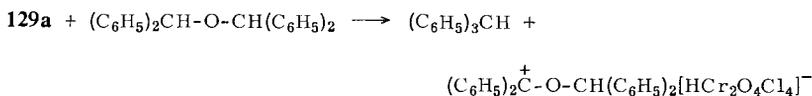
übereinstimmen. Überraschenderweise wies der *Étard*-Komplex im Falle des Triphenylmethans, welches nur *ein* Wasserstoffatom am Reaktionszentrum besitzt, ebenfalls eine Bruttoformel $(C_6H_5)_3CH \cdot 2CrO_2Cl_2$ auf. *Neitzescu* postulierte daher die im Gleichgewicht mit **129** stehende Struktur **128**:



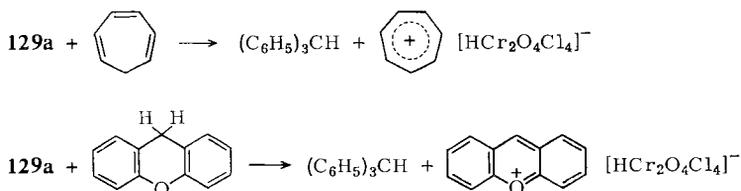
Eine Reihe charakteristischer Reaktionen diente als Stütze der vorgeschlagenen Strukturen. So führte die Hydrolyse der *Étard*-Komplexe **128** \rightleftharpoons **129**, wenn alle Vorsichtsmaßnahmen gegen weitere Oxydation getroffen waren²¹², zu *Alkoholen*. Die Zersetzung der *Étard*-Komplexe in Essigsäure, in Gegenwart von Natriumazid, ergab die entsprechenden Azide¹⁸⁶ (z. B. aus dem Triphenylmethan-Komplex **129a** das Triphenylmethylazid **130**).



Hydridübertragung aus Äthern oder anderen organischen Verbindungen auf *Étard*-Komplexe wurde bei der Behandlung von **129a** mit Diäthyläther oder Dibenzhydriyläther nachgewiesen; es entstanden Triphenylmethan und der *Étard*-Komplex des entsprechenden Äthers.



Auch mit anderen Hydriddonatoren, wie z. B. mit Cycloheptatrien oder Xanthen, wurde aus **129a** Triphenylmethan in quantitativer Ausbeute erhalten. Die Tropylium- und Xanthylium-Ionen²¹² ließen sich als Perchlorate isolieren²²⁰:

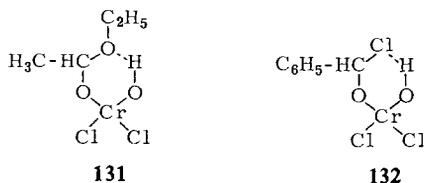


Ähnliche Ergebnisse wurden mit dem Diphenylmethan-*Étard*-Komplex erhalten²²⁰.

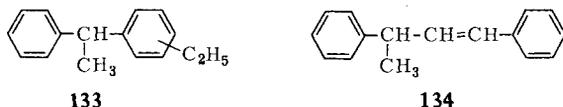
Im Falle der Hydrid-Übertragungsreaktion mit Diäthyläther wurde ein *Étard*-Komplex mit der Zusammensetzung Äther:Chromylchlorid 1:1 isoliert. Dieser, in Äther lösliche, Komplex wurde auch direkt, aus Chromylchlorid und überschüssigem Äther, bei niedriger Temperatur gewonnen. (Bei der normalen Herstellung in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung weist der Diäthyläther-*Étard*-Komplex die Zusammensetzung 1:2 auf.)

Étard-Komplexe der Zusammensetzung 1:1 wurden auch im Falle der Halogen-derivate (Benzyl-, Benzhydrylchlorid) erhalten.

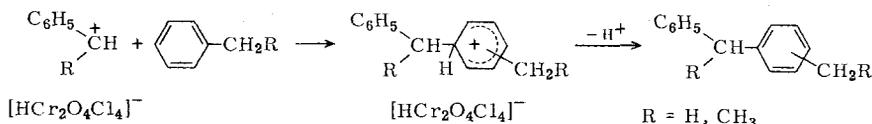
Diese Ergebnisse brachten eine Bestätigung der Hypothese¹⁸⁶, daß das zweite Chromylchlorid-Molekül bei der Bildung der *Étard*-Komplexe keine wesentliche Rolle spielt, sondern nur den primären (1:1)-Komplex stabilisiert. *Nenitzescu* vermutete, daß in den primären Komplexen eine intramolekulare Wasserstoffbrücke vorliegt, wie für den Diäthyläther (**131**) und das Benzylchlorid (**132**) wiedergegeben^{212, 220}:



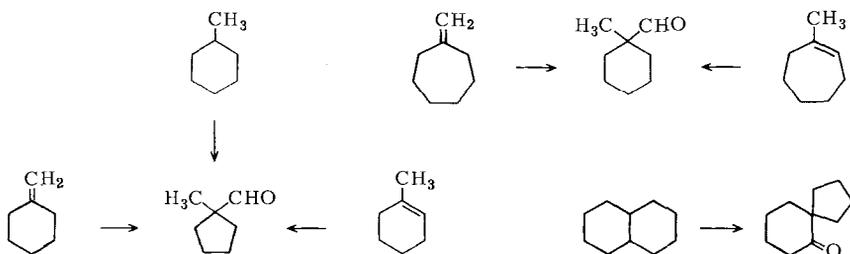
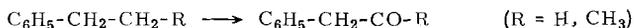
Bei der Oxydation einiger Phenylalkane (Toluol, Äthylbenzol) mit Chromylchlorid wurden *Produkte der aromatischen Substitution* beobachtet. Aus dem Filtrat der mit Toluol durchgeführten *Étard*-Umsetzung wurde ein Gemisch von *o*-, *m*- und *p*-Methyldiphenylmethan²¹⁹ erhalten. Im Falle des Äthylbenzols fand man im Filtrat die Kohlenwasserstoffe **133** und **134**:



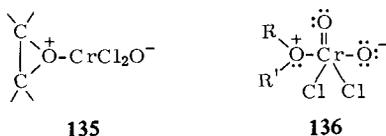
133 erwies sich als normales Alkylierungsprodukt des Äthylbenzols mit α -Phenyläthylchlorid, während **134** durch Alkylierung des als Zwischenstufe auftretenden Styrols entsteht. Vermutlich alkyliert der *Étard*-Komplex die Phenylalkane:



Auf den ionischen Mechanismus der *Étard*-Reaktion deuten auch die beobachteten *Umlagerungsreaktionen* hin. Es seien hier formelmäßig einige Ergebnisse^{123, 218, 221, 226, 240} wiedergegeben:



Ein Vergleich der *Étard*-Reaktionen mit gesättigten Kohlenwasserstoffen, Alkenen oder Epoxiden ergab ähnliche Reaktionsprodukte, aber in verschiedenen Mengenverhältnissen. Die Oxydation der Alkane mit Chromylchlorid verläuft daher vermutlich über die folgenden Stufen: gesättigter Kohlenwasserstoff \rightarrow Alken \rightarrow Epoxid (genauer: ein Oxiranderivat **135**, welches die Umlagerung ermöglicht):



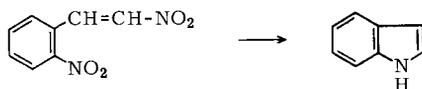
Durch die Tatsache, daß der Diäthyläther einen Komplex mit Chromylchlorid²¹²⁾ bildet, wurde die *Étard*sche Reaktion auf Äther erweitert²³⁹⁾. Es wurde festgestellt, daß das Chromylchlorid eine Fragmentierung des Äthermoleküls bewirkt, so daß ein Teil der Produkte in die Tetrachlorkohlenstofflösung geht, während der andere sich als unlöslicher Komplex isolieren läßt. Im Falle des Dibenzhydriäthers ist die Fragmentierung zu Benzophenon und dem Diphenylmethan-*Étard*-Komplex vollständig.

Nenitzescu nahm auch für diese Reaktion einen ionischen Mechanismus²³⁹⁾ an: Der elektrophile Angriff des Chroms(VI) auf den Äther-Sauerstoff führt in der ersten Stufe zu dem Oxonium-Salz **136**, dessen Stabilisierung von der Natur der Radikale R und R' abhängt. Bestätigt wird dieser Mechanismus durch die Ringöffnungen der Epoxide^{213,218,226)}, die auch für einen Zweielektronenübergang bei Oxydationen mit Chrom(VI)-Derivaten sprechen.

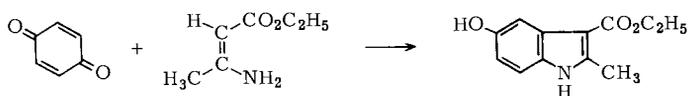
Untersuchungen in der Indolreihe und an anderen heterocyclischen Verbindungen

In der Chemie der Heterocyclen sind die Beiträge von *Nenitzescu* in der Indolreihe hervorzuheben. Die im Laufe seiner Doktor-Arbeit ausgeführten Synthesen von Pyrrolen sollen ebenso wie wenige andere Untersuchungen in der Pyrrolreihe außer Betracht bleiben.

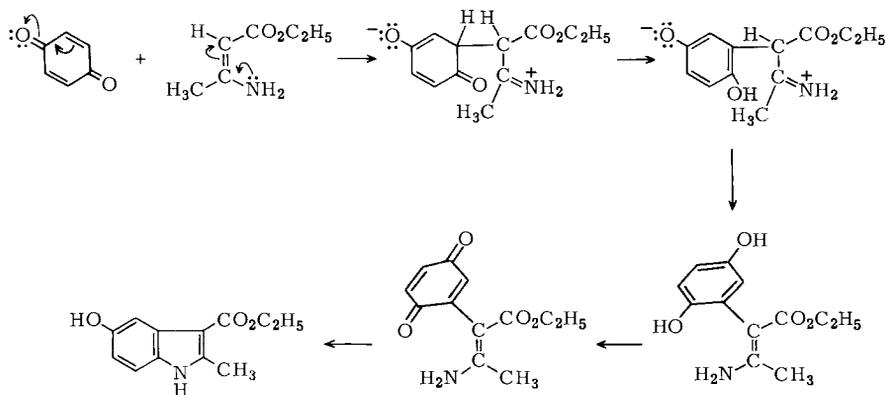
Schon 1924 arbeitete *Nenitzescu* eine originelle Synthese des Indols durch Reduktion des ω , ω -Dinitrostyrols aus⁴⁾. Diese Methode ist heute als „*Nenitzescu*-Reaktion“ bekannt.



Eine zweite *Nenitzescu*-Synthese des Indols (1929) liegt den Darstellungsmethoden für zahlreiche 5-Hydroxy-indol-Derivate zugrunde¹¹⁾.

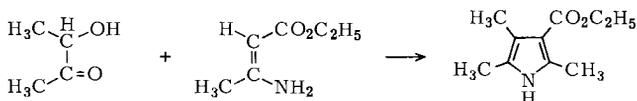


In den letzten Jahren nahm *Nenitzescu* das Studium seiner 35 Jahre früher entdeckten Reaktion wieder auf. Dabei wurde folgender Mechanismus²⁰⁶⁾ nachgewiesen:

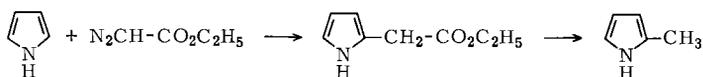


Bemerkenswert sind auch die Forschungen zur Synthese der 3-Indolylessigsäure^{100, 110)} sowie eine neue Synthese des Serotonins und Tryptamins¹⁰⁰⁾. Die Herstellung der Indoxyl-Enamine brachte die Entdeckung von deren oxydativer Dimerisierung zu 2,2'-Biindolderivaten mit sich²¹⁷⁾.

Mittels Aminocrotonsäureester wurden substituierte Pyrrole⁹⁶⁾ synthetisiert:



Mit Diazoessigsäureester wurden α -substituierte Pyrrole²¹⁾ dargestellt:



Auch andere heterocyclische Verbindungen, wie Oxazole⁹⁾, Imidazoline¹⁴⁵⁾, Dihydropyridazine und Tetrazine¹⁷²⁾ haben *Nenitzescus* Interesse gefunden.

Andere Forschungsgebiete

Außerhalb der großen Arbeitsgebiete beschäftigte *Nenitzescu* sich noch mit folgenden Dingen: Mit Additions- und Eliminierungsreaktionen^{208, 215}), mit der Polymerisation des Äthylens mittels Amylnatrium-Titantetrachlorid^{87,88,97}), mit Untersuchungen über aliphatische Nitroverbindungen^{14, 16, 18, 23, 104}), über Diazoketone^{205, 207, 216}), über die Herkunft und Zusammensetzung des rumänischen Erdöls^{51,52,59,60,65}) und über Naphthensäuren⁵⁶). Weiteres entnehme man dem Schriftenverzeichnis.

Einer seiner Lieblingsdichter schrieb im „Vermächtnis“

„Ich will an Gütern dir nach meinem Sterben
Nur einen Namen auf einem Buch vererben“

Durch sein Leben und Werk bleibt *Nenitzescus* Name für immer mit dem eines hervorragenden Vertreters der rumänischen und universalen Wissenschaft, dem Vorbild eines großen Lehrers und Gelehrten, verknüpft.

Durch die Begeisterung und Uneigennützigkeit, mit der er die Schätze seines Geistes und seiner Seele verschenkte, hat er uns, die wir in seiner Umgebung lebten, ein schönes, hoffnungsvolles und faszinierendes Leben geschaffen. Unermüdlich führte er uns durch die verwickelten Wege der Chemie, ebenso wie auf den Pfaden zu den Höhen der Berge. Zusammen mit ihm schien uns jeder Aufstieg leichter. Das Laboratorium, die Täler und die Berge, der Wald und das Meer boten in seiner Gegenwart einen schöneren Anblick.

Ich bitte den Leser, die Trauer der großen Leere, die sein Abschied hinterließ und die meine Worte nicht genug zum Ausdruck bringen konnten, zwischen diesen Zeilen lesen zu wollen.

Bukarest, Januar 1971

Margareta Avram

Schriftenverzeichnis *)

- 1924 1. *H. Fischer* und *C. D. Nenitzescu*, Synthesen der Phyllopyrrol-carbonsäure, A. **439**, 175 (1924).
- 1925 2. *H. Fischer* und *C. D. N.*, Einwirkung von Formaldehyd und von substituierten Alkoholen auf Pyrrolderivate und eine neue Synthese der Kryptopyrrol-carbonsäure, A. **443**, 113 (1925).
3. *H. Fischer* und *C. D. N.*, Synthese der carboxylierten Kryptopyrrol-carbonsäure und einiger Methene, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Ehrlichschen Dimethyl-amido-benzaldehydreaktion, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **145**, 295 (1925).
4. *C. D. N.*, Über eine neue Indol-Synthese, B. **58**, 1063 (1925).
- 1926 5. *C. D. N.*, Considération sur les configurations électroniques des combinaisons complexes, Bul. Soc. Chim. Rom. **8**, 10 (1926).
- 1928 6. *C. D. N.*, Dérivés du Bz-tétrahydro-indol. Note I-ère, Bul. Soc. Chim. Rom. **10**, 131 (1928).
7. *C. D. N.* und *V. Scortzeanu*, Dérivés du Bz-tétrahydro-indol. Note II-me, Bul. Soc. Chim. Rom. **10**, 134 (1928).
8. *C. D. N.*, Dérivés du Bz-tétrahydro-indol. Note III-me, Bul. Soc. Chim. Rom. **10**, 141 (1928).
9. *S. Minovici*, *C. D. N.* und *B. Angelescu*, Sur quelques dérivés du 2.5-diphenyl-oxazole, Bul. Soc. Chim. Rom. **10**, 149 (1928).
- 1929 10. *C. D. N.*, Contribuții experimentale la cunoașterea compușilor organici ai arsenului, folosiți ca gaze de luptă, Revista Antigaz nr. 2–3, p. 1 (1929).
11. *C. D. N.*, Über einige Derivate des 2-Methyl-5-oxy-indols, Bul. Soc. chim. Rom. **11**, 37 (1929).
12. *C. D. N.* und *D. Isăcescu*, Über eine Abänderung der Gattermannschen Methode zur Darstellung von Phenol- und Pyrrol-aldehyden, Bul. Soc. Chim. Rom. **11**, 135 (1929).
13. *C. D. N.*, Über einige Umsetzungen der Magnesyl-Pyrrole und Indole, Bul. Soc. Chim. Rom. **11**, 130 (1929).
14. *C. D. N.*, Über die Einwirkung von Jod auf *aci*-Nitro-alkali-Verbindungen, B. **62**, 2669 (1929).
- 1930 15. *C. D. N.*, *C. N. de Bie* und *I. Cantuniari*, Arbanita. Cloro-cetone aromatice din petrolul românesc, Revista Antigaz nr. 7–9, p. 1 (1930).
16. *C. D. N.* und *D. A. Isăcescu*, Über die Einwirkung von Jod und von Halogen-Derivaten auf *aci*-Nitro-alkali-Verbindungen, B. **63**, 2488 (1930).
17. *C. D. N.*, Le mécanisme de l'action des composés organo-magnésiens sur les amides N-disubstituées des acides α,β -nonsaturés, Bul. Soc. Chim. Rom. **12**, 48 (1930).
- 1931 18. *C. D. N.* und *D. Isăcescu*, Über die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Jod-nitro-Verbindungen, III. Mittel., Bul. Soc. Chim. Rom. **13**, 89 (1931).
19. *C. D. N.* und *C. N. Ionescu*, Durch Metall-halogenide katalysierte Reaktionen, I: Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Halogenverbindungen in Gegenwart von Cycloparaffinen, A. **491**, 189 (1931).
20. *C. D. N.*, *D. A. Isăcescu* und *C. N. Ionescu*, Durch Metall-halogenide katalysierte Reaktionen, II: Über den Mechanismus der Friedel-Craftsschen Reaktion, A. **491**, 210 (1931).
21. *C. D. N.* und *E. Solomonica*, Über die Einwirkung von aliphatischen Diazo-verbindungen auf Pyrrol und seine Homologen, B. **64**, 1924 (1931).
- 1932 22. *C. D. N.* und *C. N. Ionescu*, Arbeiten mit präparativem Zweck, Bul. Soc. Chim. Rom. **14**, 65 (1932).

*) Abkürzungen: A. = Liebigs Ann. Chem.; B. = Ber. dtsh. chem. Ges.

23. *C. D. N.* und *D. Isăcescu*, Über den Mechanismus des Übergangs der Nitroderivate in Hydroxamsäuren, IV. Mittel.: Über *aci*-Nitro-Verbindungen, *Bul. Soc. Chim. Rom.* **14**, 53 (1932).
24. *C. D. N.* und *I. Cantuniari*, Le mécanisme de l'action des composés organomagnésiens sur les amides N-disubstituées des acides α,β -nonsaturés. Note II-me, *Bul. Soc. Chim. Rom.* **14**, 62 (1932).
25. *C. D. N.* und *I. P. Cantuniari*, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, III. Mittel.: Versuche in der Cyclopentan-Reihe, B. **65**, 807 (1932).
26. *C. D. N.* und *I. P. Cantuniari*, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, IV. Mittel.: Versuche mit vergifteten Katalysatoren, B. **65**, 1449 (1932).
- 1933** 27. *C. D. N.* und *I. Chicos*, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, V. Mittel.: Über die bei der Kondensation von Cyclohexan und Acetylchlorid entstehenden Verbindungen, B. **66**, 969 (1933).
28. *C. D. N.* und *I. P. Cantuniari*, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, VI. Mittel.: Die Umlagerung des Cyclohexans in Methyl-cyclopentan, B. **66**, 1097 (1933).
29. *C. D. N.* und *D. A. Isăcescu*, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, VII. Mittel.: Über Hydrierungs-Erscheinungen bei der gewöhnlichen Friedel-Craftsschen Reaktion, B. **66**, 1100 (1933).
30. *C. D. N.* und *C. Pană*, A new Method for the Analysis of Industrial Phosgene, *Bul. Soc. Chim. Rom.* **15**, 45 (1933).
31. *C. D. N.* und *A. Drăgan*, Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf *n*-Hexan und *n*-Heptan, allein und in Gegenwart von Halogenderivaten. Eine Überführung von Paraffin- in Cycloparaffin-Kohlenwasserstoffe, VIII. Mittel., B. **66**, 1892 (1933).
- 1934** 32. *C. D. N.* und *I. Gavăt*, Einige Beobachtungen über die Cannizzarische Reaktion, *Bul. Soc. Chim. Rom.* **16**, 42 (1934).
33. *C. D. N.* und *I. P. Cantuniari*, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, IX. Mittel.: Über den Mechanismus der Ketonbildung aus Cycloparaffinen und Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid, A. **510**, 269 (1934).
34. *C. D. N.* und *D. A. Isăcescu*, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, X. Mittel.: Über die hydrierende Wirkung des Systems Aluminiumchlorid — gesättigter Kohlenwasserstoff gegenüber einigen anorganischen Halogeniden, B. **67**, 1391 (1934).
35. *C. D. N.* und *N. Scărlătescu*, Über eine eigentümliche Umsetzung des β,β' -Dichlor-diäthylsulfids mit Halogenverbindungen, B. **67**, 1142 (1934).
36. *C. D. N.*, *C. N. Ionescu* und *N. Scărlătescu*, Une nouvelle méthode pour déterminer la pénétration de l'ypérite dans les matériaux de protection, *Bul. Soc. Chim. Rom.* **16**, 131 (1934).
- 1935** 37. *C. D. N.* und *N. Scărlătescu*, Über eine Addition von Schwefelwasserstoff und Mercaptanen an Alkylen-oxyde, B. **68**, 587 (1935).
38. *C. D. N.* und *I. Chicos*, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, XI. Mittel.: Über die Verzweigung der Kohlenstoffkette bei der Umsetzung gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid, B. **68**, 1584 (1935).
39. *C. D. N.* und *I. G. Gavăt*, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, XII. Über eine Halogenwanderung in Kohlenstoffketten und Ringen, A. **519**, 260 (1935).
40. *C. D. N.* und *G. Vintu*, Études sur les cétones obtenues par condensation des hydrocarbures saturés avec le chlorure d'acétyle en présence du chlorure d'aluminium. (Note XIII sur le chlorure d'aluminium), *Bull. Soc. chim. France* **5** (2), 2209 (1935).
41. *C. D. N.*, *I. Gavăt* und *G. Vintu*, Sur le mécanisme de l'addition des hydrocarbures aromatiques aux doubles liaisons éthyléniques en présence du chlorure d'aluminium. (Note XIV sur le chlorure d'aluminium), *Bull. École polytechn. [Bucarest]* **6**, 115 (1934—1935).
42. *C. D. N.* und *E. Solomonica*, Phenyl-benzoyl-diazomethane, *Org. Syntheses* **15**, 62 (1935); *Coll. Vol. II*, p. 496.

43. C. D. N. und N. Scărlătescu, Nouvelle méthode de fabrication de l'ypérite, Bull. École polytechn. [Bucarest] **7**, 61 (1935—1936).
- 1936 44. C. D. N. und E. Ciorănescu, Über eine Ring-Erweiterung bei der katalytischen Dehydrierung eines Cyclopentan-Derivats, B. **69**, 1040 (1936).
45. C. D. N. und E. Ciorănescu, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, XV. Mittel.: Über die Darstellung gesättigter Ketone durch Anlagerung von Säurechloriden an Olefine und Hydrierung mittels Aluminiumchlorids, B. **69**, 1820 (1936).
46. H. Hopff, C. D. N., D. A. Isăcescu und I. P. Cantuniari, Über die Einwirkung von Acetylchlorid und Kohlenoxyd auf gesättigte Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid, B. **69**, 2244 (1936).
47. C. D. N. und V. Przemetzki, Über die Wanderung von Halogenatomen in Kohlenstoffketten und -Ringen, II. Mittel.: Über eine Halogen-Wanderung bei den Additionsprodukten von α -Halogen-äthern an Olefine, B. **69**, 2706 (1936).
- 1937 48. C. D. N., E. Ciorănescu und I. P. Cantuniari, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, XVI. Mittel.: Über die Struktur des aus Methyl-cyclohexan und Acetylchlorid gewonnenen Ketons, B. **70**, 277 (1937).
49. C. D. N. und D. Curcăneanu, Über Halogenwanderungen unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids, III. Mittel., B. **70**, 346 (1937).
50. C. D. N. und I. Gavăt, Über Halogenwanderungen unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids, IV. Mittel., B. **70**, 1883 (1937).
51. C. D. N., The present State of our Knowledge on the Origin of Petroleum, J. Instn. Petroleum Technologists **23**, 469 (1937); Monit. Pétrole roum. **1939** (4), 1.
- 1938 52. C. D. N., S. Titeica und I. Irimescu, Über eine empirische Beziehung zwischen Schmelzpunkt und Zahl der Kohlenstoffatome bei höheren normalen Paraffinen, Naturwissenschaften **26**, 629 (1938).
53. C. D. N., D. Isăcescu und C. Gruescu, Zur Merkurierung des Benzols und des Chlorbenzols, Bul. Soc. Chim. Rom. **20**, 127 (1938).
54. C. D. N., D. Isăcescu und C. Gruescu, Zur Einführung des Arsens im aromatischen Kern mittels Quecksilber-Verbindungen, Bul. Soc. Chim. Rom. **20**, 135 (1938).
55. C. D. N. und D. V. Curcăneanu, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, XVII. Mittel.: Über den Mechanismus der Kondensation von Kohlenoxyd mit Cyclohexan, B. **71**, 2063 (1938).
56. C. D. N., D. A. Isăcescu und T. A. Volrap, Über die Isolierung einiger Säuren aus dem Erdöl, B. **71**, 2056 (1938).
- 1939 57. C. D. N., Zur Kenntnis der Katalyse durch Aluminiumchlorid, Angew. Chem. **52**, 231 (1939).
58. C. D. N., I. Gavăt und D. Cocora, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, XVIII. Mittel.: Über die Kondensation des 9.10-Dihydro-anthracens mit Säurechloriden, B. **72**, 819 (1939).
59. C. D. N. und A. Constantinescu, Composition of some Roumanian straight-run Gasoline, J. Inst. Petroleum **25**, 149 (1939).
60. C. D. N., D. Isăcescu und A. Isopescu, Zur Kenntnis der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus den mittleren Fraktionen des Erdöls, Österr. Chemiker-Ztg. **42**, 350 (1939).
61. C. D. N. und D. Curcăneanu, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, XX. Mittel.: Kondensation der Olefine mit den Chloriden ungesättigter Säuren im reduzierenden Kohlenwasserstoffmedium, Bul. Soc. Chim. Rom. (II) **1**, 133 (1939).
62. C. D. N. und D. Curcăneanu, Über Halogenwanderungen unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids, VI. Mittel.: Hydrierende-dehydrierende Disproportionierung in der aromatischen Cycloparaffinreihe, Bul. Soc. Chim. Rom. (II) **1**, 125 (1939).
- 1940 63. C. D. N., I. Gavăt und D. Cocora, Über die Wanderung von Halogenatomen in Kohlenstoffketten und -Ringen, V. Mittel., B. **73**, 233 (1940).
64. C. D. N., E. Ciorănescu und V. Przemetzki, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, XIX. Mittel.: Synthese der stereoisomeren 9-Methyl-dekalone-(I), B. **73**, 313 (1940).

- 1941 65. *C. D. N.* und *I. Irimescu*, Zur Kenntnis der festen Kohlenwasserstoffe aus dem Erdöl. Über die Kohlenwasserstoffe des Röhrenwachses, Österr. Chemiker-Ztg. **44**, 1 (1941).
66. *C. D. N.* und *V. Przemetzki*, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, XXI. Mitteil.: Wege zum 8-Methyl-hydrindanon-(1), B. **74**, 676 (1941).
67. *C. D. N.*, *E. Ciorănescu* und *M. Maican*, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, XXII. Mitteil.: Synthesen von Hydrophenanthren-Derivaten, B. **74**, 687 (1941).
- 1942 68. *C. D. N.* und *E. Ciorănescu*, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen XXIII. Mitteil.: Versuche zur Synthese von Verbindungen mit Steringerüst, B. **75**, 1765 (1942).
- 1944 69. *C. D. N.* und *V. Vântu*, Mesomerie und Substitution in aromatischen Verbindungen, Bull. Sect. sci. Acad. roum. XXVII (4), 1 (1944); B. **77**, 705 (1944) (Ger.).
- 1945 70. *C. D. N.*, Über die Aluminiumchlorid-Katalyse auf dem Gebiete nichtaromatischer Verbindungen, Bull. Sect. sci. Acad. roum. XXVII (10), 1 (1945).
- 1948 71. *C. D. N.* und *C. Bucur*, Contribution à l'étude des composés à saveur sucrée de la série de la *m*-nitraniline, Bul. Inst. Natl. Cercet. Teh. **3** (1), 15 (1948).
- 1950 72. *C. D. N.* und *V. Ioan*, Zur Kenntnis der polymeren Pyrrole, Acad. R. P. R. Lucrările Sesiunii, iunie **1950**, 810 (Rom.); Rev. Chim. Acad. R. P. R. **1** (1), 55 (1956) (Ger.).
73. *C. D. N.* und *E. Ciorănescu*, Prepararea unui medicament cu acțiune antituberculoasă, *para*-acetilamino-benzaldehydтіosemicarbazona, Acad. R. P. R. Lucrările Sesiunii, iunie **1950**, 828.
74. *C. D. N.* und *I. Pogany*, Derivați alchilici ai celulozei. Comunicarea I. Metilceluloza, Acad. R. P. R. Lucrările Sesiunii, iunie **1950**, 796.
75. *C. D. N.* und *I. Necsoiu*, The Synthesis of Cyclic Alcohols and Olefins by the Interaction of Dimagnesium Halides and Esters, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3483 (1950).
76. *C. D. N.* und *M. Avram*, The Polymerisation of 1,2-Dihydronaphthalene and the Dehydrogenating Condensation of 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3486 (1950).
77. *C. D. N.* und *C. Bucur*, Über eine neue Darstellung und einige Derivate des 5-Nitrofurfurols, Acad. R. P. R. Lucrările Sesiunii, iunie **1950**, 818 (Rom.); Rev. Chim. Acad. R. P. R. **1** (1), 155 (1956) (Ger.).
- 1951 78. *C. D. N.* und *A. Glatz*, Studiul tehnologic al fabricării hexaclorociclohexanului, Acad. R. P. R. Bul. St. Sect. St. Teh. Chim. **3** (1), 123 (1951).
- 1954 79. *C. D. N.*, *S. Titeica* und *V. Ioan*, Mecanismul alchilării inelului aromatic. Studiul cinetic al condensării benzensulfonatului de benzil cu hidrocarburi aromatice, Comun. Acad. Republ. Populare romine [București] **4**, 737 (1954).
80. *C. D. N.* und *I. Dinulescu*, Acylaminomethylation, a General Method of Substitution of the Aromatic Ring, Rev. Chim. Acad. R. P. R. **2**, 47 (1954) (Eng.); Comun. Acad. Republ. Populare romine [București] **4**, 45 (1954) (Rom.).
- 1955 81. *C. D. N.*, *M. Avram* und *E. Şliam*, L'isomérisation catalytique des hydrocarbures saturés. Le mécanisme de l'activation du chlorure d'aluminium par l'eau, Bull. Soc. chim. France **1955**, 1266.
82. *C. D. N.*, *S. Titeica* und *V. Ioan*, Sur le mécanisme de la réaction d'alcoylation du noyau aromatique, I: Étude cinétique de la condensation des hydrocarbures benzéniques avec quelques benzène-sulfonates de benzyle substitués, Bull. Soc. chim. France **1955**, 1272.
83. *C. D. N.*, *S. Titeica* und *V. Ioan*, Sur le mécanisme de la réaction d'alcoylation du noyau aromatique, II: La condensation du chlorure de benzyle et du benzène, en catalyse homogène acide, Bull. Soc. chim. France **1955**, 1279.
- 1956 84. *C. D. N.*, *M. Avram* und *E. Şliam*, Über die Reduktion des 5-Nitro-uracils mit Natriumdithionit, Rev. Chim. Acad. R. P. R. **1** (1), 73 (1956) (Ger.); Studii Cercetări Chim. [București] **4**, 15 (1956) (Rom.).

85. *C. D. N.* und *M. Avram*, Über das Amphi-fluorochinon, *Rev. Chim. Acad. R. P. R.* **1** (2), 57 (1956) (Ger.); *Studii Cercetări Chim.* [București] **4**, 57 (1956) (Rom.).
86. *C. D. N.* und *S. Titeica*, Über eine Beziehung zwischen den Schmelzpunkten und der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Reihe der höheren normalen Paraffine, *Rev. Chim. Acad. R. P. R.* **1** (2), 65 (1956) (Ger.); *Studii Cercetări Chim.* [București] **4**, 65 (1956) (Rom.).
87. *C. D. N.*, *C. Huch* und *A. Huch*, Über die Normaldruck-Polymerisierung des Äthylens durch Zink- und Natrium-Alkyle, *Angew. Chem.* **68**, 438 (1956).
88. *C. D. N.*, *C. Huch* und *A. Huch*, Mecanismul reacției de polimerizare a etenei la presiune joasă, *Rev. Chim.* [București] **7**, 573 (1956).
89. *C. D. N.*, *S. Titeica* und *V. Ioan*, Despre mecanismul reacțiilor de alchilare ale inelului aromatic. Reacții de alchilare catalizate de acizi protonici, *Studii Cercetări Chim.* [București] **4**, 207 (1956).
- 1957 90. *C. D. N.*, Assignment of D and L Prefixes to the Tartaric Acids, *J. chem. Educat.* **34**, 147 (1957).
91. *C. D. N.*, *V. Ioan* und *L. Teodorescu*, Über die Alkylierung des aromatischen Kerns mit Sulfonsäureestern, *Chem. Ber.* **90**, 585 (1957).
92. *C. D. N.*, *S. Titeica* und *V. Ioan*, Durch Protonsäure katalysierte Alkylierungsreaktionen des aromatischen Kerns mit Sulfonsäureestern und Alkylhalogeniden, *Acta chim. Acad. Sci. hung.* **12**, 195 (1957).
93. *H. V. Kehaian* und *C. D. N.*, Über die Assoziation der Benzolsulfonsäure in Benzol-Lösung, *Chem. Ber.* **90**, 685 (1957).
94. *M. Avram*, *C. D. N.* und *M. Maxim*, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, I: 1,3-Disubstituierte Cyclobutanderivate, *Chem. Ber.* **90**, 1424 (1957).
95. *M. Avram*, *C. D. N.* und *E. Marica*, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, II: Zur Kenntnis des Cyclobutadiens, *Chem. Ber.* **90**, 1857 (1957).
96. *C. D. N.*, *I. Necșoiu* und *M. Zalman*, O sinteză a inelului priolic prin condensarea α -hidroxi-cetonelor cu ester β -amino-crotonic, *Comun. Acad. Republ. Populare romine* [București] **7**, 421 (1957).
97. *C. D. N.*, *C. Huch*, *A. Huch*, *N. Dumitrescu* und *M. Gavăt*, Polimerizarea etilenei la presiune normală. Nota II, *Rev. Chim.* [București] **8**, 395 (1957).
98. *C. D. N.*, *M. Avram* und *D. Dinu*, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, III: Über Benzocyclobutadien, *Chem. Ber.* **90**, 2541 (1957).
99. *C. D. N.*, Reakțiii protekaiushchie putim gidrid-iona, v khimii uglevodorodov, *Usspechi Khimii* **26**, 399 (1957).
- 1958 100. *C. D. N.* und *D. Răileanu*, Synthesen des Heteroauxins, des Tryptamins und des Serotonins, *Chem. Ber.* **91**, 1141 (1958).
101. *C. D. N.*, *M. Avram* und *M. Maxim*, Derivați bromurați ai 2-ftalimido-propanului, *Studii Cercetări Chim.* [București] **6**, 239 (1958).
102. *C. D. N.*, *E. Ciorănescu* und *L. Birlădeanu*, O condensare Diels-Alder a antranilului cu N-fenilmaleinimidă, *Comun. Acad. Republ. Populare romine* [București] **8**, 659 (1958).
103. *C. D. N.*, *I. Necșoiu* und *M. Zalman*, Condensarea clorurii de oxalil cu pirolil substituiți, *Comun. Acad. Republ. Populare romine* [București] **8**, 659 (1958).
104. *C. D. N.* und *I. G. Dinulescu*, Ravnovesie mezhdru izo- i normal'noi formami 9-nitrofluorena, *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.* **1958**, 1228; *C.* **1961**, 15708.
105. *C. D. N.*, *I. Pogany* und *G. Mihai*, Influența mărimii inelului în reacțiile cicloolefinelor simple C_5-C_8 cu clorură de acetyl, în prezența clorurii de aluminiu, *Studii Cercetări Chim.* [București] **6**, 375 (1958).
106. *C. D. N.* und *A. Balaban*, Zum Chemismus der Hydridübertragung bei der Schollschen Reaktion, *Chem. Ber.* **91**, 2109 (1958).
107. *C. D. N.* und *F. Badea*, Simplified Method for the Preparation of Sodium Hydride and Complex Hydrides Derived from it, *Bul. Inst. politehn. București* **20** (3), 93 (1958).
- 1959 108. *C. D. N.*, *I. Necșoiu*, *A. Glatz* und *M. Zalman*, Aluminiumchlorid-Katalysen, XXV: Eine neue Umlagerung der Phenylalkane, *Chem. Ber.* **92**, 10 (1959).

109. *C. D. N.* und *I. G. Dinulescu*, Izomerizarea 1,2-*trans*-dibrom-ciclohexanului sub acțiunea bromurii de aluminiu, Studii Cercetări Chim. [București] **7**, 7 (1959).
110. *C. D. N.* und *D. Răileanu*, O sinteză nouă a acidului 3-indolil-acetic, Studii Cercetări Chim. [București] **7**, 243 (1959).
111. *M. Avram*, *E. Marica* und *C. D. N.*, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, IV: Über einen Silbernitrat-Komplex $C_4H_4 \cdot AgNO_3$, Chem. Ber. **92**, 1088 (1959).
112. *C. D. N.* und *F. Badea*, Despre dehidrogenarea catalitică a ciclooctatetraenei, în fază gazoasă, Comun. Acad. Republ. Populare romine [București] **9**, 245 (1959).
113. *M. Avram*, *D. Dinu* und *C. D. N.*, A new Dimer of Benzocyclobutadiene, Chem. and Ind. **1959**, 257.
114. *E. Ciorănescu*, *A. Bucur*, *A. Mihai* und *C. D. N.*, 1,2-Benzociclohepten-4-ol și 1,2-benzociclohepta-1,3-diona obținute prin desaminarea 1-aminometil-1.2.3.4-tetrahidronaftalinei, Studii Cercetări Chim. [București] **7**, 339 (1959).
115. *M. Avram*, *E. Marica* und *C. D. N.*, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, V: Über einige Bromderivate des Cyclobutans, Rev. Chim. Acad. R. P. R. **4**, 253 (1959) (Ger.); Studii Cercetări Chim. [București] **7**, 155 (1959) (Rom.).
116. *M. Avram* und *C. D. N.*, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, VI: Versuche über den Abbau der aus 1,3-Diamino-cyclobutan herrührenden quartären Salze, Rev. Chim. Acad. R. P. R. **4**, 265 (1959) (Ger.); Studii Cercetări Chim. [București] **7**, 169 (1959) (Rom.).
117. *I. Pogany*, *G. Mihai* und *C. D. N.*, Aducti ai fenil-ciclooctatetraenei cu ester acetilen-dicarboxilic și cu benzochinonă, Studii Cercetări Chim. [București] **7**, 235 (1959).
118. *A. T. Balaban* und *C. D. N.*, Aluminiumchlorid-Katalysen, XXVI: Die Reaktion der Alkane mit Kohlenoxyd, A. **625**, 66 (1959).
119. *A. T. Balaban* und *C. D. N.*, Aluminiumchlorid-Katalysen, XXVII: Eine Synthese von Piryliumsalzen aus Säurechloriden und Olefinen, A. **625**, 74 (1959).
120. *V. Ioan*, *L. Teodorescu*, *S. Titeica* und *C. D. N.*, Mecanismul reacției de alchilare a inelului aromatic, III: Acțiunea catalitică acidului benzen-sulfonic în reacția clorurii de benzil cu benzenul, Studii Cercetări Chim. [București] **7**, 345 (1959) (Rom.); Rev. Chim. Acad. R. P. R. **4**, 171 (1959) (Rus.).
121. *V. Ioan*, *L. Teodorescu*, *S. Titeica* und *C. D. N.*, Mecanismul reacției de alchilare a inelului aromatic, IV: Alchilarea cu diferite halogenuri de benzil, Studii Cercetări Chim. [București] **7**, 355 (1959) (Rom.); Rev. Chim. Acad. R. P. R. **4**, 179 (1959) (Rus.).
122. *M. Avram*, *E. Marica*, *I. Pogany* und *C. D. N.*, Umwandlung von Cyclobutadien-Quecksilber in Cyclooctatetraen, Angew. Chem. **71**, 626 (1959).
123. *A. T. Balaban* und *C. D. N.*, Despre decarbonilarea clorurii acidului 1,4-dihidronaftalin-1-carboxilic și consecințele asupra mecanismului reacției Scholl și Gattermann-Koch, Studii Cercetări Chim. [București] **7**, 521 (1959).
124. *C. D. N.*, *M. Avram*, *E. Marica*, *M. Maxim* und *D. Dinu*, Cercetări pentru obținerea ciclobutadienei, Studii Cercetări Chim. [București] **7**, 481 (1959).
125. *C. D. N.* und *A. Glatz*, O nouă transpoziție a fenil-alkanilor, Transpozitii în seria difenilbutanilor, Studii Cercetări Chim. [București] **7**, 505 (1959).
- 1960**
126. *C. D. N.* und *M. Avram*, Über Komplexe von Olefinen mit Metallen, Angew. Chem. **72**, 39 (1960).
127. *C. D. N.*, Eine neue Umlagerung der Phenylalkane und ihre Beziehung zur Friedel-Crafts-Reaktion, Experientia [Basel] **16**, 332 (1960).
128. *A. T. Balaban* und *C. D. N.*, Ringverengung von Piryliumsalzen zu Furan-derivaten, Chem. Ber. **93**, 599 (1960).
129. *A. T. Balaban* und *C. D. N.*, Preparation of Pirylium Salts by Olefin Diacylation. The two Pirylium Salts Formed in Amylene Diacylation with Various Catalysis, Tetrahedron Letters [London] **1960**, 7.
130. *E. Ciorănescu*, *A. Bucur*, *M. Maxim* und *C. D. N.*, O nouă metodă de separare a tioureei de tiocianatul de amoniu, Studii Cercetări Chim. [București] **8**, 67 (1960) (Rom.); Rev. Chim. Acad. R. P. R. **5**, 223 (1960) (Rus.).

131. *A. T. Balaban* und *C. D. N.*, Reactions Catalysed by Aluminium Chloride, XXVIII: The Reactions of Cycloalkanes with Carbon Monoxide, *Tetrahedron* [London] **10**, 55 (1960).
132. *I. Necşoiu* und *C. D. N.*, Intermediate Formation of Carbonium Ions in Oxidation of Saturated Hydrocarbons by Chromic Acid, *Chem. and Ind.* **1960**, 377.
133. *M. Avram*, *G. Mateescu* und *C. D. N.*, Die Konfiguration der Addukte des Cyclooctatetraens mit Maleinsäureanhydrid und Acetylcyclooctatetraen-dimethylester, *A.* **636**, 174 (1960).
134. *M. Avram*, *E. Şliam* und *C. D. N.*, Über Metallkomplexe von Abkömmlingen des Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decadiens und -triens, *A.* **636**, 184 (1960).
135. *M. Avram*, *D. Dinu*, *G. Mateescu* und *C. D. N.*, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, VII: Über Dibenzotricyclooctadien und Dibenzocyclooctatetraen, *Chem. Ber.* **93**, 1789 (1960).
136. *I. G. Dinulescu*, *M. Avram* und *C. D. N.*, Dien-Synthesen des 2,3-Dihydronaphthalins und des Naphthalins mit *N*-Phenyl-maleinimid, *Chem. Ber.* **93**, 1795 (1960).
137. *M. Maxim*, *M. Avram* und *C. D. N.*, Desaminarea 3-benziloxi-ciclobutilaminei cu acid azotos, *Studii Cercetări Chim.* [Bucureşti] **8**, 187 (1960).
138. *C. D. N.*, *M. Avram*, *E. Marica*, *D. Dinu* und *E. Şliam*, Complecşi metalici ai unor diene ciclice, *Aspecte din chimia hidrocarburilor*, *Acad. R. P. R.* **1960**, 41.
139. *C. D. N.* und *A. T. Balaban*, O reacţie de diacilare a alchenelor ducînd la săruri de piriliu, *Aspecte din chimia hidrocarburilor*, *Acad. R. P. R.* **1960**, 95.
140. *C. D. N.*, *I. Necşoiu* und *M. Zalman-Adlersberg*, O nouă transpoziţie a fenilalcanilor, *Aspecte din chimia hidrocarburilor*, *Acad. R. P. R.* **1960**, 213.
141. *C. D. N.*, *I. G. Dinulescu* und *M. Avram*, Synthese dien în seria naftalinei, *Aspecte din chimia hidrocarburilor*, *Acad. R. P. R.* **1960**, 149.
142. *F. Badea* und *C. D. N.*, Neue Methode zur Darstellung von Carbenen, *Angew. Chem.* **72**, 415 (1960).
143. *V. Ioan*, *F. Badea*, *E. Ciorănescu* und *C. D. N.*, Dichlorcarben beim thermischen Zerfall von Silber-trichloracetat, *Angew. Chem.* **72**, 416 (1960).
144. *A. T. Balaban* und *C. D. N.*, Ultrafioletovyi spektr pogloshchenia khlorara pirilia, *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.* **1960**, 2064.
145. *E. Ciorănescu*, *A. Bucur* und *C. D. N.*, 2,4-Difenil-5-imidazolionă prin descompunerea α -azidofenil-acetatului de etil, *Studii Cercetări Chim.* [Bucureşti] **8**, 557 (1960).
146. *C. D. N.*, *D. Răileanu* und *N. Anghelide*, O nouă sinteză a esterului 3-indolil-piruvic, *Studii Cercetări Chim.* [Bucureşti] **8**, 551 (1960) (Rom.); *Rev. Chim. Acad. R. P. R.* **8**, 59 (1963) (Rus.).
- 1961 147. *A. T. Balaban* und *C. D. N.*, Pyrylium Salts Obtained by Diacylation of Olefins, Part II: The two Pyrylium Salts Formed in Diacetylation of 2-Methylbut-2-ene, *J. chem. Soc.* [London] **1961**, 3553.
148. *A. T. Balaban* und *C. D. N.*, Pyrylium Salts Obtained by Diacylation of Olefins, Part III: Diacylation of Cyclic Olefins and a Novel Synthesis of Isoquinoline Derivatives, *J. chem. Soc.* [London] **1961**, 3561.
149. *A. T. Balaban*, *C. D. N.*, *M. Gavăt* und *G. D. Mateescu*, Pyrylium Salts Obtained by Diacylation of Olefins, Part IV: Di- and Tri-acetylation of Allylbenzene, *J. chem. Soc.* [London] **1961**, 3564.
150. *A. T. Balaban* und *C. D. N.*, Reaction of Pyrylium Salts with Alkali Cyanides, *J. chem. Soc.* [London] **1961**, 3566.
151. *C. D. N.* und *A. Glatz*, Migration d'ions hydrure en des chaînes d'acides éthyléniques au cours de la réaction de Friedel et Crafts, *Bull. Soc. chim. France* **1961**, 218.
152. *M. Avram*, *G. D. Mateescu*, *I. G. Dinulescu*, *E. Marica* und *C. D. N.*, A Dimer of Cyclobutadiene, *Tetrahedron Letters* [London] **1961**, 21.
153. *E. Ciorănescu*, *G. Mihai* und *C. D. N.*, Réaction d'extension de cycle, II: Synthèses dans la série du methoxy-4'-benzocycloheptène, *Bull. Soc. chim. France* **1961**, 732.

154. *A. T. Balaban, A. Ghenea* und *C. D. N.*, Poluchenie pirilievkh solei bisatsilirovaniem olefinov. Soobshchenie, V: Bisatsetilirovanie di- i triizobutilena, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1961**, 1102.
155. *A. T. Balaban, G. D. Mateescu* und *C. D. N.*, Pyrylium Salts Obtained by Diacylation of Olefins, Part VI: Acetylation of Benzyl Ketones, Rev. Chim. Acad. R. P. R. **6**, 295 (1961) (Eng.); Studii Cercetări Chim. [București] **9**, 211 (1961) (Rom.).
156. *A. T. Balaban* und *C. D. N.*, Investigations in the Class of Pyrylium Salts, Rev. Chim. Acad. R. P. R. **6**, 269 (1961) (Eng.); Studii Cercetări Chim. [București] **9**, 251 (1961) (Rom.).
157. *I. Necșoiu* und *C. D. N.*, Transpoziția fenilindanilor sub acțiunea clorurii de aluminiu, Studii Cercetări Chim. [București] **9**, 241 (1961) (Rom.); Rev. Chim. Acad. R. P. R. **6**, 259 (1961) (Rus.).
158. *I. Necșoiu* und *C. D. N.*, Chromic Acid Oxidations. Mechanism of Oxidation of 1.2-Diphenylethane and 1.2-Diphenylpropane, Rev. Chim. Acad. R. P. R. **6**, 245 (1961) (Eng.); Studii Cercetări Chim. [București] **9**, 225 (1961) (Rom.).
159. *M. Avram, G. D. Mateescu, D. Dinu* und *C. D. N.*, Infrared Spectrum of Dibenzotricyclooctadiene, Studii Cercetări Chim. [București] **9**, 427 (1961) (Rom); Rev. Chim. Acad. R. P. R. **8**, 13 (1963) (Eng.).
160. *M. Avram, G. D. Mateescu, D. Dinu, I. G. Dinulescu* und *C. D. N.*, Investigations in the Cyclobutane Series, VIII: Adducts of Benzocyclobutadiene with Cyclic Dienes, Studii Cercetări Chim. [București] **9**, 435 (1961) (Rom); Rev. Chim. Acad. R. P. R. **8**, 77 (1963) (Eng.).
161. *C. D. N.*, Über die Cyclobutadien-Frage, Angew. Chem. **73**, 300 (1961).
162. *I. Necșoiu, L. Bîrlădeanu* und *C. D. N.*, Methyl and Neopentyl Carbonium Ions, Chem. and Ind. **1961**, 1753.
- 1962** 163. *A. T. Balaban, P. T. Frangopol, G. D. Mateescu* und *C. D. N.*, Structure et réactions des pyranol-hydrasides, Bull. Soc. chim. France **1962**, 298.
164. *C. D. N., M. Avram, I. G. Dinulescu* und *G. Mateescu*, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, IX: Eine über 1.4-Diphenyl-2.3-naphthocyclobutadien verlaufende Synthese von 1.4.5.8-Tetraphenyl-2.3;6.7-dibenzo-biphenylen, A. **653**, 79 (1962).
165. *E. Ciorănescu, A. Bucur, A. Mihai, G. D. Mateescu* und *C. D. N.*, Réaction d'extension de cycle, III: Synthèse dans la série du benzocyclooctène, Bull. Soc. chim. France **1962**, 471.
166. *A. T. Balaban, D. Fărcașiu* und *C. D. N.*, Pyrylium Salts Obtained by Diacylation of Olefins, Part VII: Diacylation of Propene to 2.6-Disubstituted Pyrylium Salts, Tetrahedron [London] **18**, 1075 (1962).
167. *A. T. Balaban, M. Gavâr* und *C. D. N.*, Pyrylium Salts Obtained by Diacylation of Olefins, Part VIII: Intramolecular Diacylation, Tetrahedron [London] **18**, 1079 (1962).
168. *C. D. N.*, Kinetic versus Thermodynamic Control in Friedel-Crafts Alkylations of the Aromatic Nucleus, Rev. Chim. Acad. R. P. R. **7**, 349 (1962).
169. *E. Ciorănescu, A. Bucur, G. Mihai, G. Mateescu* und *C. D. N.*, Über Diphenyl-dihydro-pentalene, Chem. Ber. **95**, 2325 (1962).
170. *M. Avram, I. G. Dinulescu, D. Dinu* und *C. D. N.*, Diels-Alder Adducts of Benzocyclobutadiene with *ortho*-Quinoid Hydrocarbons, Chem. and Ind. **1962**, 555.
171. *A. T. Balaban, P. T. Frangopol, A. R. Katritzky* und *C. D. N.*, Pyrylium Salts Obtained by Diacylation of Olefins, Part IX: Formation of Vinylogous Pyrones by Triacylation of Isobutene, J. chem. Soc. [London] **1962**, 3889.
172. *M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica* und *C. D. N.*, Dihydropyridazine aus Olefinen und 3.6-Dicarbomethoxy-1.2.4.5-tetrazin, Chem. Ber. **95**, 2248 (1962).
173. *E. Ciorănescu, L. Bîrlădeanu, A. T. Balaban* und *C. D. N.*, Influence of Water in the $AlCl_3$ -Catalysed Reaction of Unsaturated Azlactones with Aromatics, Tetrahedron Letters [London] **1962**, 349.
174. *A. T. Balaban, G. Mihai* und *C. D. N.*, Reduction of Pyrylium Salts with Sodium Borohydride, Tetrahedron [London] **18**, 257 (1962).

175. *M. Avram, R. Sternberg, I. G. Dinulescu* und *C. D. N.*, Despre condensarea 1.3-diid-2-fenilpropanului cu malonat de etil, Studii Cercetări Chim. [București] **10**, 73 (1962).
176. *G. D. Mateescu, M. Avram* und *C. D. N.*, Spectre infraroșii ale unor aducți ai ciclooctatetraenei cu diferite filodiene, Studii Cercetări Chim. [București] **10**, 65 (1962).
177. *N. I. Suikin, I. F. Belskii, A. T. Balaban* und *C. D. N.*, Catalitichescoc prevrashchenie gomologov 2-atsetilfurana v trialkiltetragidropirany, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1962**, 491.
- 1963**
178. *C. D. N., A. Glatz, M. Gavăt* und *J. Pogany*, Sintezy α -zameshchennyh β keto-fitrov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1963**, 332.
179. *M. Avram, I. G. Dinulescu, D. Dinu, G. D. Mateescu* und *C. D. N.*, Investigations in the Cyclobutane Series, X: Some Reactions of Dibenzotricycloöctadiene and of Dibenzocycloöctatetraene, Tetrahedron [London] **19**, 309 (1963).
180. *V. Ioan, D. Săndulescu, S. Titeica* und *C. D. N.*, Mechanism of Aromatic Alkylation, V: Kinetics of the Reaction between Benzenic Hydrocarbons with Substituted Benzyl Benzenesulfonates, Tetrahedron [London] **19**, 323 (1963).
181. *V. Ioan, D. Săndulescu, S. Titeica* und *C. D. N.*, Mechanism of Aromatic Alkylation, VI: Influence of the Association of Reactants on the Reaction Kinetics, Tetrahedron [London] **19**, 335 (1963).
182. *M. Avram, H. P. Fritz, H. J. Keller, G. D. Mateescu, J. F. W. McOmie, N. S. Sheppard* und *C. D. N.*, Nuclear Magnetic Resonance and Infrared Spectra and Structure of the $(C_4H_4Ag)^+$ Ion and of the Dimer C_8H_8 , Tetrahedron [London] **19**, 187 (1963).
183. *C. D. N., M. Avram, E. Marica, I. G. Dinulescu* und *G. D. Mateescu*, Zum dimeren Cyclobutadien, Angew. Chem. **75**, 88 (1963).
184. *D. Răileanu* und *C. D. N.*, Sinteze ale unor derivați de 5.6.7-trimetoxi-indol, Studii Cercetări Chim. [București] **11**, 19 (1963).
185. *C. D. N., M. Avram, I. Pogany, G. D. Mateescu* und *M. Fărcasiu*, Sinteza și descompunerea termică a triclo[4.2.2.0²⁻⁵]deca-3.7.9-trienei, Studii Cercetări Chim. [București] **11**, 7 (1963).
186. *I. Necșoiu, A. T. Balaban, I. Pascaru, E. Șliam, M. Elian* und *C. D. N.*, The Mechanism of the Étard Reaction, Tetrahedron [London] **19**, 1133 (1963).
187. *C. D. N., C. Huch, E. Danciu, E. Alexandrescu, N. Goldenberg* und *T. Boiangiu*, Polietilenă AS. Polietilenă obținută cu un catalizator de amid-sodiu și tetraclorură de titan, Rev. Chim. [București] **14**, 623 (1963).
188. *M. Avram, H. P. Fritz, H. J. Keller, C. G. Kreiter, G. D. Mateescu, J. F. W. McOmie, N. S. Sheppard* und *C. D. N.*, The Dimeric Structure of $[C_4H_4AgClO_4]_n$: a Reinvestigation of the Nuclear Magnetic Resonance Spectrum, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1611.
189. *I. G. Dinulescu, M. Avram* und *C. D. N.*, Hidrocarburi cu structură orto-chinoidă, Studii Cercetări Chim. [București] **11**, 419 (1963).
- 1964**
190. *M. Avram, I. Dinulescu, M. Elian, M. Fărcasiu, E. Marica, G. Mateescu* und *C. D. N.*, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, XI: Über die stereoisomeren Cyclooctatetraen-dichloride und das cis-3.4-Dichlor-cyclobuten, Chem. Ber. **97**, 372 (1964).
191. *M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica, G. Mateescu, E. Șliam* und *C. D. N.*, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, XII: Zwei stereoisomere Dimere des Cyclobutadiens, Chem. Ber. **97**, 382 (1964).
192. *C. D. N.*, On the Mechanism of the Friedel-Crafts Alkylation, Rev. roum. Chim. **9**, 5 (1964) (Eng.); Studii Cercetări Chim. [București] **12**, 5 (1964) (Rom.).
193. *A. T. Balaban, M. Gavăt, M. Mocanu, P. T. Frangopol* und *C. D. N.*, Pyrylium Salts Obtained by Diacylation of Olefins, Part XIII: Pyrylium Salts with *para*-Substituted Phenyl Groups, Rev. roum. Chim. **9**, 79 (1964) (Eng.); Studii Cercetări Chim. [București] **12**, 71 (1964) (Rom.).
194. *I. G. Dinulescu, M. Avram, G. D. Mateescu* und *C. D. N.*, Rearrangement of the 3:4,7:8-Dibenzobicyclo[4.2.0]octa-3.7-diene System, Chem. and Ind. **1964**, 2023.

195. *I. G. Dinulescu, M. Avram, G. D. Mateescu* und *C. D. N.*, Investigations in the Cyclobutane Series, XIV: A Rearrangement of the 3:4,7:8-Dibenzobicyclo-[4.2.0]octa-3,7-diene System, *Rev. roum. Chim.* **9**, 351 (1964) (Eng.); *Studii Cercetări Chim.* [București] **12**, 357 (1964) (Rom.).
196. *I. G. Dinulescu, M. Avram, C. T. Jijovici, M. Fărcașiu* und *C. D. N.*, Solvolytic Halogenation of Olefins in Ethers, *Chem. and Ind.* **1964**, 840.
197. *A. T. Balaban* und *C. D. N.*, Dehydrogenation-Condensation of Aromatics (Scholl and Related Reactions), in *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Edit. G. A. Olah, Vol. II, S. 979–1047, Interscience, London 1964.
198. *C. D. N.* und *A. T. Balaban*, Aliphatic Acylation, in *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Edit. G. A. Olah, Vol. III, S. 1033–1152, Interscience, London 1964.
199. *A. T. Balaban* und *C. D. N.*, 2,4,6-Trimethylpyrylium Perchlorate, *Org. Syntheses* **44**, 98 (1964).
200. *E. Ciorănescu, A. Bucur, M. Elian, M. Banciu, M. Voicu* und *C. D. N.*, Ion Pairs as Intermediates in the Rearrangements of the Dibenzocycloheptatrienylmethyl and Dibenzocyclooctatrienyl Systems, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 3835.
- 1965 201. *E. Ciorănescu, A. Bucur, M. Banciu* und *C. D. N.*, Carbonium Ion Reactions, I: Ring Expansions During Solvolysis of the 9.10-Bis(hydroxymethyl)-9.10-dihydroanthracene Ditosylate, *Rev. roum. Chim.* **10**, 141 (1965) (Eng.); *Studii Cercetări Chim.* [București] **13**, 127 (1965) (Rom.).
202. *E. Ciorănescu, A. Bucur, M. Elian* und *C. D. N.*, Carbonium Ion Reactions, II: Reversible Rearrangements of Some Derivatives of 1:2,5:6-Dibenzocyclohepta-1.3.5-trienyl-7-methanol and 1:2,5:6-Dibenzocycloocta-1.3.5-triene-7-ol, *Rev. roum. Chim.* **10**, 149 (1965) (Eng.); *Studii Cercetări Chim.* [București] **13**, 135 (1965) (Rom.).
203. *E. Ciorănescu, A. Bucur, M. Elian, M. Banciu, M. Voicu* und *C. D. N.*, Carbonium Ion Reactions, III: Recombinations in Ion Pairs During Some Rearrangements in the Dibenzocycloheptatrienyl-methyl and Dibenzocyclooctatrienyl Systems, *Rev. roum. Chim.* **10**, 161 (1965) (Eng.); *Studii Cercetări Chim.* [București] **13**, 147 (1965) (Rom.).
204. *E. Ciorănescu, A. Mihai, G. Mihai, M. Elian* und *C. D. N.*, Carbonium Ion Reactions, IV: Reversible Rearrangements in the Dibenzobicyclo[2.2.2]octadiene and Dibenzobicyclo[3.2.1]octadiene Systems, *Rev. roum. Chim.* **10**, 175 (1965) (Eng.); *Studii Cercetări Chim.* [București] **13**, 161 (1965) (Rom.).
205. *V. Ioan, M. Popovici, E. Moșanu, M. Elian* und *C. D. N.*, Syntheses of Tricyclic Ketones Containing a Cyclopropane Ring, *Rev. roum. Chim.* **10**, 185 (1965) (Eng.); *Studii Cercetări Chim.* [București] **13**, 171 (1965) (Rom.).
206. *D. Răileanu* und *C. D. N.*, Synthesis of 5-Hydroxyindoles, I: Derivatives of 2-Phenyl-5-hydroxyindole, *Rev. roum. Chim.* **10**, 339 (1965) (Eng.); *Studii Cercetări Chim.* [București] **13**, 335 (1965) (Rom.).
207. *V. Ioan, M. Popovici* und *C. D. N.*, 2:3,7:8-Dibenzotricyclo[3.3.1.0^{4,6}]nona-2,7-dien-9-one, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 3383.
208. *F. Bădea, S. Roșca, I. G. Dinulescu, M. Avram* und *C. D. N.*, Eliminierungsreaktionen aus 1,2-Dihalogenverbindungen, I: Eliminierungen von Brom und Bromwasserstoff aus 1,2-Dibromcycloalkanen, *Rev. roum. Chim.* **10**, 1201 (1965).
- 1966 209. *C. D. N., I. G. Dinulescu, M. Avram, C. T. Jijovici* und *M. Fărcașiu*, Solvolytische Halogenierung von Olefinen in ätherischer Lösung, *Volumul omagial R. Ripan*, Ed. Acad. R. S. R., S. 391, București 1966.
210. *M. Avram, I. G. Dinulescu* und *C. D. N.*, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, XV: Diels-Alder-Synthesen des *cis*-3,4-Dichlor-cyclobutens mit 9.10-Dimethyl- und 9.10-Dibrom-anthracen, *A.* **691**, 9 (1966).
211. *A. Glatz, A. C. Răzuș* und *C. D. N.*, Cétones cycliques obtenues par condensation d'acides éthyliques avec le benzène, *Rev. roum. Chim.* **11**, 555 (1966).
212. *I. Necșoiu, V. Pșemetzchi, A. Ghenciulescu, C. N. Rentzea* und *C. D. N.*, Étard Reaction, II: Structure of the Chromyl Chloride Complexes of Phenylmethanes, *Tetrahedron* [London] **22**, 3037 (1966).
213. *C. N. Rentzea, I. Necșoiu, M. Rentzea, A. Ghenciulescu* und *C. D. N.*, Étard Reaction, III: Oxidation of *n*-Propylbenzene and Methylcyclohexane with Chromyl Chloride, *Tetrahedron* [London] **22**, 3501 (1966).

- 1967 214. *D. Răileanu, O. Constantinescu-Simon, E. Moşanu* und *C. D. N.*, Improved Preparative Method for N.O-Diacetyloxy and N-Acetyloxy, *Rev. roum. Chim.* **12**, 105 (1967).
215. *F. Badea, T. Constantinescu, A. Juvara* und *C. D. N.*, Eliminierungsreaktionen aus 1,2-Dihalogenverbindungen, II: Durch Bromid-Ionen katalysierte Eliminierung von Brom aus Dibrombernsteinsäure-dimethylester, *A.* **706**, 20 (1967).
216. *M. Popovici, V. Ioan, M. Elian* und *C. D. N.*, Synthesis and Reactions of 6-Phenyl-2:3-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-one, *Rev. roum. Chim.* **12**, 583 (1967).
217. *D. Răileanu, V. Daniel, E. Moşanu* und *C. D. N.*, Oxidative Dimerization of Indoxyl Enamines to 2,2'-Biindolyl Derivatives, *Rev. roum. Chim.* **12**, 1367 (1967).
218. *C. N. Rentzea, M. Rentzea, I. Necşoiu* und *C. D. N.*, The Étard Reaction, IV: Oxidation of Ethylbenzene with Chromyl Chloride, *Rev. roum. Chim.* **12**, 1495 (1967).
219. *I. Necşoiu, A. Ghenculescu, M. Rentzea, C. N. Rentzea* und *C. D. N.*, The Étard Reaction, V: Friedel-Crafts Type Byproducts of the Toluene and Ethylbenzene Reaction with Chromyl Chloride, *Rev. roum. Chim.* **12**, 1503 (1967).
- 1968 220. *C. D. N.*, Sur la réaction d'Étard et le mécanisme de l'oxydation des hydrocarbures à l'acide chromique, *Bull. Soc. chim. France* **1968**, 1349.
221. *C. N. Rentzea, M. Rentzea, I. Necşoiu* und *C. D. N.*, Étard Reaction, VI: Oxidation of *cis*- and *trans*-Decaline with Chromyl Chloride, *Tetrahedron [London]* **24**, 4667 (1968).
222. *M. Avram, I. G. Dinulescu, G. D. Mateescu* und *C. D. N.*, Investigations in the Cyclobutane Series, XVI: Diels-Alder Syntheses of *cis*-3,4-Dichlorocyclobutene with Cyclic Dienes, *Rev. roum. Chim.* **13**, 505 (1968).
223. *M. Avram, G. D. Mateescu, I. G. Dinulescu, A. Juvara* und *C. D. N.*, Investigations in the Cyclobutane Series, XVII: Addition of Halogenes to *cis*-3,4-Dichlorocyclobutene, *Rev. roum. Chim.* **13**, 1075 (1968).
224. *M. Avram, G. D. Mateescu, I. G. Dinulescu, I. Pogany* und *C. D. N.*, Investigations in the Cyclobutane Series, XVIII: Elimination of Hydrogen Halides from Stereoisomeric 1.2.3.4-Tetrahalocyclobutanes, *Rev. roum. Chim.* **13**, 1085 (1968).
225. *M. Avram, G. D. Mateescu, M. Rentzea, I. G. Dinulescu* und *C. D. N.*, Investigations in the Cyclobutane Series, XIX: Halogen Eliminations from 1.2.3.4-Tetrahalocyclobutanes, *Rev. roum. Chim.* **13**, 1097 (1968).
226. *I. I. Schiketanz, I. Necşoiu, M. Rentzea* und *C. D. N.*, Étard Reaction, VII: Chromyl Chloride Oxidation of Phenylcyclohexane, *Rev. roum. Chim.* **13**, 1385 (1968).
227. *C. D. N.*, Historical Outlook, in *Carbonium Ions*, Eds. *G. A. Olah* und *P. von E. Schleyer*, Vol. I, S. 1—75, Interscience, London 1968.
228. *G. D. Mateescu, C. D. N.* und *G. A. Olah*, A new Dibenzohomotropylum Cation, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 6235 (1968).
- 1969 229. *M. Avram, G. D. Mateescu* und *C. D. N.*, Investigations in the Cyclobutane Series, XX: Stereoisomeric 1.2.3.4-Tetrabromocyclobutanes by the Hunsdiecker Reaction, *Rev. roum. Chim.* **14**, 101 (1969).
230. *E. Ciorănescu, A. Bucur, F. Badea, M. Rentzea* und *C. D. N.*, Solvolytic π -Route to Dibenzobicyclo[2.2.2]octadiene and Dibenzobicyclo[3.2.1]octadiene Derivatives, *Tetrahedron Letters [London]* **1969**, 1867.
231. *E. Ciorănescu, M. Banciu, R. Jelescu, M. Rentzea, M. Elian* und *C. D. N.*, Acetolysis of 1:2,5:6-Dibenzocyclohepta-1.3.5-trienyl-7-ethyltosylate, *Tetrahedron Letters [London]* **1969**, 1871.
232. *E. Ciorănescu, M. Banciu, R. Jelescu, M. Rentzea, M. Elian* und *C. D. N.*, Carbonium Ion Reactions, V: Acetolysis of 1:2,5:6-Dibenzocyclohepta-1.3.5-trienyl-7-ethyl- β -tosylate, *Rev. roum. Chim.* **14**, 911 (1969).
233. *M. Avram, I. G. Dinulescu, G. D. Mateescu, E. Avram* und *C. D. N.*, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, XXI: Di-tert.-butyl-diphenyl-cyclobutadien-Komplexe mit Palladiumchlorid, *Rev. roum. Chim.* **14**, 1181 (1969).

234. *M. Avram, I. G. Dinulescu, G. D. Mateescu* und *C. D. N.*, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, XXII: Ein Hexacarbomethoxy-Dewar-Benzol-Komplex aus Acetylcyclobutan-1-carbonsäure-dimethylester und Bis-benzonitril-palladiumchlorid, *Rev. roum. Chim.* **14**, 1191 (1969).
235. *M. Avram, E. Avram, G. D. Mateescu, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu* und *C. D. N.*, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, XXIII: Cyclisierende Trimerisierung von tert.-Butylacetylen zu einem Dewar-Benzol-Palladiumchlorid-Komplex, *Chem. Ber.* **102**, 3996 (1969).
236. *M. Avram, G. D. Mateescu, I. G. Dinulescu* und *C. D. N.*, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, XXIV: Eine Umlagerung des Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octan-Systems in das Tricyclo[4.2.0.0^{2,4}]octan-System, *Chem. Ber.* **102**, 4008 (1969).
237. *M. Avram, I. Pogany, F. Badea, I. G. Dinulescu* und *C. D. N.*, Investigations in the Cyclobutane Series, XXV: The Addition of Bromine to 3,4-Benzotricyclo-[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-diene, *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 3851.
238. *A. Ghenculescu, I. Necşoiu, M. Rentzea* und *C. D. N.*, The Étard Reaction, VIII: Oxidation of Diphenylethanes and Diphenylethylenes with Chromyl Chloride, *Rev. roum. Chim.* **14**, 1543 (1969).
239. *A. Ghenculescu, I. Necşoiu* und *C. D. N.*, The Étard Reaction, IX: Oxidative Cleavage of Ethers produced by Chromyl Chloride, *Rev. roum. Chim.* **14**, 1553 (1969).
240. *V. Pşemetzchi, I. Necşoiu, M. Rentzea* und *C. D. N.*, The Étard Reaction, X: Oxidation of Methylcyclopentane, Methylcyclopentene and of Methylene-cycloalkanes C₅, C₆ and C₇ with Chromyl Chloride, *Rev. roum. Chim.* **14**, 1567 (1969).
241. *M. Avram, D. Constantinescu, I. G. Dinulescu* und *C. D. N.*, Investigations in the Cyclobutane Series, XXVI: Attempted Synthesis of 1-tert.-Butylbenzocyclobutadiene and 1,2-Di-tert.-butyl-benzocyclobutadiene, *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 5215.
- 1970** 242. *S. Roşca* und *C. D. N.*, The Resolution of Enantiomeric Amino-derivatives of Arene-tricarbonylchromium(0), *Rev. roum. Chim.* **15**, 259 (1970).
243. *M. Avram, D. Constantinescu, I. G. Dinulescu, O. Constantinescu-Simon, G. D. Mateescu* und *C. D. N.*, Investigations in the Cyclobutane Series, XXVII: Attempted Synthesis of 4,6-Dimethyl-1-tert.-butylbenzocyclobutadiene and 4,6-Dimethyl-1-chloro-benzocyclobutadiene, *Rev. roum. Chim.* **15**, 1097 (1970).
244. *C. D. N.*, Intermolecular Hydride Transfer Reactions Involving Carbonium Ions, in *Carbonium Ions*, Eds. *G. A. Olah* und *P. von E. Schleyer*, Vol. II, S. 463–520, Interscience, London 1970.
245. *M. Avram, I. Pogany, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu* und *C. D. N.*, Investigations in the Cyclobutane Series, XXVIII: The Reaction of *endo*- and *exo*-3,4-Benzotricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-diene with Electrophilic Reagents, *Rev. roum. Chim.* **15**, 1207 (1970).
246. *E. Ciorănescu, M. Banciu, M. Elian, A. Bucur* und *C. D. N.*, Carbonium-Ionen-Reaktionen, VI: Solvolytische Umlagerungen der Ditosylate von 9,10-Bis-hydroxymethyl-9,10-dihydro-phenanthren, *A.* **739**, 121 (1970).

[43/71]