

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

110. Jahrg. Nr. 3

S. XXVII – XLVI

Rudolf Criegee

1902 – 1975

„Forschen: Eine Fahrt ins Blaue“, so hat *Rudolf Criegee* seine im April 1970 in Karlsruhe gehaltene Abschiedsvorlesung überschrieben. Es ist ihm vergönnt gewesen, diese Reise noch eine Weile fortzusetzen. Sie ist zu Ende. Es ist wert, sich an dieser Stelle der Höhen und Tiefen dieser Fahrt noch einmal zu erinnern. Wir Schüler verbinden damit unseren Dank an den Mann, der uns den Weg gewiesen hat, „die eigene Reise anzutreten, um das Abenteuer zu suchen, ohne das Wissenschaft wie Leben schal wären“.

Rudolf Criegee kam am 23. 5. 1902 in Düsseldorf zur Welt. Er war vier Jahre alt, als der Vater eine Stelle als Landgerichtsdirektor in Elberfeld antrat. Die ersten Erlebnisse des kleinen *Rudolf* verbinden sich mit dem schönen, großen Elternhaus und dem zugehörigen Garten, der für ihn und seine drei Geschwister ein idealer Tummelplatz gewesen sein muß. Seinen Vater, der wie die Mutter aus der Grafschaft Bentheim stammte, beschreibt *Rudolf Criegee* in seinen persönlichen Erinnerungen als einen absolut rechtlich denkenden und handelnden Menschen, dem kraft seiner dominierenden Persönlichkeit zwangsläufig die Autorität im Hause zufiel, der rasche Entscheidungen liebte, im Beruf schnell und konzentriert zu arbeiten verstand, sich durch die Jägerei seine Naturverbundenheit bewahrte und sich – trotz der Strenge im Grundsätzlichen – durch eine aktive und fröhliche Wesensart auszeichnete. Die Mutter war eine tief religiöse, äußerst gütige und sehr liebevolle Frau, an der das „Nesthäkchen“ *Rudolf* ganz besonders hing.

Wer wollte leugnen, daß die geschilderten Wesenszüge der Eltern auch der Sohn in glücklicher Weise in sich vereinte.

Die Geborgenheit der häuslichen Umgebung und das regelmäßige, harmonische Leben in einem wohlhabenden Bürgerhaus vor dem ersten Weltkriege haben *Rudolf Criegee* eine sehr glückliche Jugendzeit beschert, und er hat sein Elternhaus zeitlebens in dankbarer Erinnerung behalten, wohl wissend, daß seine eigene positive und optimistische Einstellung zum Leben hierin seine Wurzeln hatte.

Das Haus *Criegee* war nationalliberal eingestellt. In den Erinnerungen ist nachzulesen, daß der heranwachsende Junge das Gefühl hatte, in dreierlei Hinsicht das große Los gezogen zu haben, nämlich geboren zu sein: erstens als Deutscher, zweitens innerhalb Deutschlands als Preuße und drittens als Kind evangelischer Eltern.



R. Giesse

Mit Beginn des ersten Weltkrieges wurde dem idyllischen und beschaulichen Dasein ein jähes Ende bereitet. Schon im März 1915 fiel der älteste Bruder an der Westfront. Der zweite Bruder wurde im Sommer 1916 sehr schwer verwundet, und auch *Rudolf Criegee* selbst wurde zum Ende des Krieges noch als „Jungmann“ eingezogen. Auf dem Umwege über ein durch Wirren der Nachkriegszeit bedingtes Notabitur und ein kurzes Gastspiel bei einem Freikorps in Berlin bekam er im März vom Realgymnasium zu Elberfeld das Zeugnis der Reife ausgehändigt.

Worin gründete sich seine Absicht, Chemie zu studieren? Der Abiturient fühlte sich sicher nicht zur Chemie „berufen“. Er wußte nur, daß er keine Lust zum Studium der Jurisprudenz und der Medizin hatte. Auch eine Beratung mit einem der Familie bekannten Industriechemiker war nicht sehr hilfreich. Dieses Privatissimum gipfelte lediglich in den beiden Ratschlägen, nie bei einer Korporation aktiv zu werden und gegenüber dem Fache Physikalische Chemie stets skeptisch zu sein. Zumindest den zweiten hat der angehende Studiosus nach eigenem Bekunden dann auch wirklich beherzigt.

Im Sommersemester 1920 schrieb sich *Rudolf Criegee* an der Universität Tübingen für das Fach Chemie ein. Entscheidend für die Wahl der kleinen schwäbischen Universitätsstadt war familiäre Tradition, hatten doch bereits der Vater und der ältere Bruder an dieser Universität studiert, aber auch die Hoffnung, durch Vermittlung der Burschenschaft Germania eine Studentenbude zu finden. Die Aufnahme im Chemischen Institut erfolgte durch den Institutsdirektor *Wilhelm Wislicenus*. Obwohl *Criegee* als ehemaliges Mitglied eines Freikorps gleich einen Arbeitsplatz bekam, war die Tübinger Zeit mehr durch das Verbindungsleben als durch allzugroßen Eifer beim Studium gekennzeichnet. Der Ehrgeiz, Sprecher der Burschenschaft Germania zu werden, überwog die anderen Interessen bei weitem. So verließ der Student nach vier Semestern Tübingen, zwar ausgestattet mit der Erfahrung von zwölf Bestimmungsmessuren – die wohl nicht immer gut ausgegangen sein konnten, wie ein großer Durchzieher auf der Wange zeitlebens belegte –, aber in Unsicherheit darüber, ob er das Chemiestudium überhaupt fortsetzen solle. In Greifswald wollte er es noch einmal mit diesem Fache versuchen und danach die Berufswahl erneut überdenken. Die dortigen Organiker waren zu der Zeit *Jakob Meisenheimer* und *Rudolf Pummerer*. Entscheidender für *Criegee* war jedoch, daß er bei seiner Ankunft in Greifswald im Sommersemester 1922 auf *Hans Reihlen*, den späteren Anorganiker in Tübingen, stieß, der zu dieser Zeit das anorganische Praktikum betreute. Er gab dem an sich selbst zweifelnden Studenten das notwendige Selbstvertrauen zurück, und unter seiner Führung wurde sehr schnell nachgeholt, was in Tübingen versäumt worden war. Prompt stellten sich auch die ersten Erfolge ein, und das bereits im darauffolgenden Wintersemester erhaltene Angebot auf eine Hilfskraftstelle mit einer Bezahlung von 8000 Mark – diese entsprachen etwa dem Kaufwert von 10 Pfund Margarine – mußte *Criegee* phantastisch erscheinen, hatte er doch noch nicht einmal das erste Verbandsexamen (Vorexamen). Dieses legte er im Februar 1923 ab. Zu diesem Zeitpunkt fand als zusätzliches Fach Organische Chemie Eingang in das Examen, und so war *Rudolf Criegee* der erste, der in Greifswald darin geprüft wurde. Im darauffolgenden Sommersemester wurden die 40 „Gattermänner“ gekocht, und so stellten sich die drei Semester in Greifswald insgesamt als schöne und auch für das Studium erfolgreiche Zeit dar.

Es war wiederum *Reihlen*, der empfahl, das Studium in Würzburg bei *Otto Dimroth* fortzusetzen. Kaum dort angekommen, meldete sich der Kandidat zum zweiten Verbands-

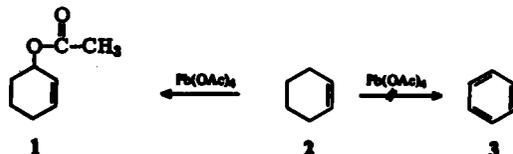
examen, das dem heutigen Diplomexamen gleichzusetzen ist. Nicht ohne Stolz darüber, beide Verbandsexamen in einem Abstand von 10 Monaten mit bestem Erfolg abgelegt zu haben, bat er im Januar 1924 *Otto Dimroth* um eine Doktorarbeit und bekam als Thema „Die Einwirkung von Acridiniumsalzen auf kupplungsfähige Substanzen“. Nach bestandener Doktorprüfung im Dezember 1925 erhielt *Criegee* die Möglichkeit, noch ein Jahr als Liebig-Assistent bei *Dimroth* zu arbeiten, wodurch bereits Weichen für die Zukunft gestellt wurden.

Der erfolgreiche Abschluß des Studiums wurde überschattet von dem Tode des Vaters im Jahre 1926 und einer schweren Erkrankung der Mutter, von der sie sich bis zu ihrem Tode im Jahre 1932 nie mehr ganz erholte.

Mit dem Ende des Liebig-Stipendiums stellte sich die Berufsfrage aufs neue. Heute müssen wir dankbar sein, daß die Badische Anilin- und Soda-Fabrik eine Bewerbung von *Criegee* sehr zögernd behandelte und ihm damit den Entschluß erleichterte, im Würzburger Institut die Habilitation anzustreben. Diese Entscheidung verlangte großen Idealismus, stand doch keine freie Stelle zur Verfügung. So begann er seine eigenen wissenschaftlichen Untersuchungen 1927 als Volontär-Assistent, zwar ohne jede Bezahlung, aber in dem festen Willen, die verlockende Reise in wissenschaftliches Neuland zu wagen. Erst im Frühjahr 1928 wurde durch den Weggang von *Georg Maria Schwab* nach München eine Stelle frei, und *Criegee* durfte auf sie einrücken.

Jetzt konnte auch an die Gründung einer Familie gedacht werden. Die Hochzeit mit *Marianne Henze*, einer ehemaligen Würzburger Kommilitonin, wurde Ende 1928 gefeiert. 1931 wurde Sohn *Lutz*, drei Jahre später, dann schon in Marburg, Sohn *Jürgen* geboren.

Die experimentelle Arbeit im Laboratorium trug inzwischen die ersten Früchte. Das ursprüngliche, noch durch den Doktorvater angeregte Ziel, nämlich durch Dehydrierung von Cholesterin mit Bleitetraacetat einen Beitrag zur Strukturaufklärung der Steroide – deren Ringgerüst war zu diesem Zeitpunkt trotz der bahnbrechenden Arbeiten von *Windsch* noch nicht restlos aufgeklärt – zu liefern, war bald aufgegeben worden. Cholesterin hatte zwar mit Bleitetraacetat reagiert, aber nicht in der gewünschten Richtung. Somit bot sich an, diesen ungeklärten Befund unter Verwendung von Cyclohexen als Modellschubstanz weiter zu verfolgen. Es stellte sich heraus, daß Cyclohexen (2) von Bleitetraacetat nicht zu Benzol (3) dehydriert, sondern in Allylstellung durch einen Acetoxy-Rest unter Bildung von Verbindung 1 substituiert wurde^{2)*)}. Diese Reaktion war neuartig und Ausgangspunkt für viele zukünftige Arbeiten. Die „Fahrt ins Blaue“ konnte beginnen.



Im Rahmen der Südwestdeutschen Chemiedozententagung 1930 in Karlsruhe berichtete *Criegee* über seine Ergebnisse und präsentierte sich damit erstmals der wissenschaftlichen Fachwelt, sicher nicht ahnend, daß er später mehr als drei Jahrzehnte lang sein Fach an dieser Universität vertreten würde.

^{*)} Die Zahlen beziehen sich auf die im Schriftenverzeichnis verwendete Numerierung.

In der Annahme, daß Cyclopentadien noch leichter einer Allyl-Substitution zugänglich sein sollte, wurde auch dieses Molekül auf sein Verhalten gegenüber Bleitetraacetat geprüft. Bei der Untersuchung dieser Reaktion fiel *Criegee* durch Zufall eine Fraktion in die Hände, die sicher kein Cyclopentadien mehr, aber vermutlich 3,4-Cyclopentendiol enthielt und seltsamerweise trotzdem spontan Bleitetraacetat verbrauchte. Ein Modellversuch mit dem leichter zugänglichen 1,2-Cyclohexandiol (4) brachte die Klärung³⁾. Unter Aufspaltung der C–C-Bindung entstand Adipindialdehyd (5). Die *Criegeesche* Glykolspaltung war entdeckt.



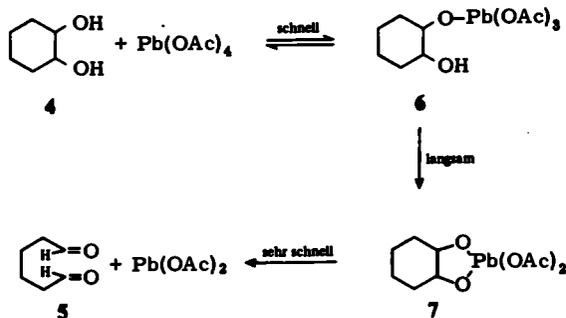
Im Sommersemester 1930 habilitierte sich *Criegee* in Würzburg mit der Schrift „Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Blei(IV)-salzen“. Studien über die Anwendungsbreite und den Mechanismus der Glykolspaltung schlossen sich an.

Zu dieser Zeit hatte er erst eine größere Publikation²⁾ über die Ergebnisse seiner Habilitationsarbeit herausgebracht. Um so größer war die Überraschung, als ihn im Frühjahr 1932 ein Brief von *Hans Meerwein* erreichte mit der Anfrage, ob er bereit wäre, als Nachfolger von *Georg Wittig* die Stelle eines Oberassistenten in Marburg zu übernehmen. Mit dem Wechsel nach Marburg begann ein entscheidender neuer Lebensabschnitt.

Welchen Inhalts die Gespräche waren, die *Criegee*, – auf den Korridoren des Instituts auf- und abgehend – mit *Meerwein* in den fünf Jahren gemeinsamen Arbeitens führte, wissen wir nicht. Sicher ist, daß der junge Privatdozent von der herausragenden Persönlichkeit *Meerweins* fasziniert war. Die tiefe Verehrung, die *Criegee* sein ganzes Leben lang *Hans Meerwein* entgegengebracht hat, ist hierfür ein beredter Beweis.

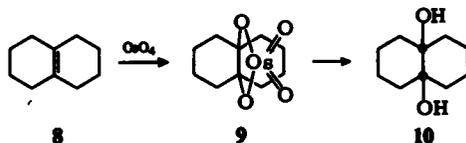
In Marburg eröffnete sich die Möglichkeit, die Forschung auf eine etwas breitere Basis zu stellen. Es gelang, den Mechanismus der Glykolspaltung aufzuklären. Die Originalität und kritische Präsentation dieser frühen mechanistischen Studie⁶⁾ über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Glykole sind auch heute, viele Jahrzehnte später, noch bestechend. Substratspezifität, Spaltungsrichtung, quantitativer Verlauf und sehr unterschiedliche, zum Teil extrem hohe Reaktionsgeschwindigkeiten waren Charakteristika, die sich in ein mechanistisches Bild einordnen mußten. Sicher war nur, daß die Glykolspaltung keine einfache Dehydrierungsreaktion sein konnte: Chinone reagierten mit Glykolen nicht.

Auf die Frage, wie die C–C-Bindung gebrochen wird, gab *Criegee* diese Antwort: Die Glykolspaltung setzt sich aus drei Folgereaktionen zusammen. In der ersten Stufe



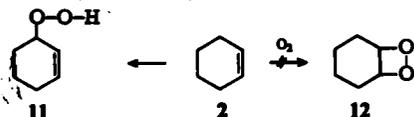
findet eine schnelle, reversible Alkoholyse von Bleitetraacetat zum Bleiglykolat 6 statt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt besteht in der Ausbildung der cyclischen Bleiverbindung 7. Diese Stufe ist praktisch nicht umkehrbar, da sie von einer momentanen, den eigentlichen Oxydationsschritt darstellenden Fragmentierung von 7 in Bleidiacetat und die entsprechende Dicarbonylverbindung gefolgt wird.

Besondere Freude machten *Criegee* die in der Marburger Zeit von ihm selbst durchgeführten Versuche mit Osmiumtetroxyd. Ausgangspunkt für diese Versuche war der Wunsch, in Ergänzung zu dem von *Walter Hückel* bereits beschriebenen *trans*-9,10-Decalindiol, ausgehend von Octalin die stereoisomere, noch unbekanntete *cis*-Verbindung 10 zugänglich zu machen, um deren Verhalten bei der Bleitetraacetat-Oxydation prüfen zu können. Schon die ersten Versuche zeigten, daß Osmiumtetroxyd ein ideales Reagenz für die *cis*-Hydroxylierung von Olefinen darstellt. In Bestätigung einer Hypothese von *Boeseken*

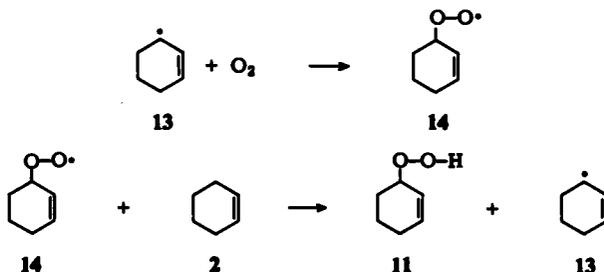


bildete Octalin (8) glatt ein OsO₄-Addukt 9, Hydrolyse des cyclischen Osmiumsäureesters ergab ein Diol 10, das sich von der *Hückelschen trans*-Verbindung unterschied⁹⁾. Die Glykolspaltung von 10 führte zum 1,6-Cyclodecandion. Mit der Addition von OsO₄ war nicht nur eine neue, spezifische Oxydation der C=C-Doppelbindung gefunden, die Isolierung der cyclischen Osmiumsäure-Derivate rechtfertigte nachträglich das bei der Glykolspaltung aufgestellte Postulat der Bildung cyclischer Bleiverbindungen.

Zur gleichen Zeit begann die Beschäftigung mit Autoxydationsreaktionen. Auch hier gab die experimentelle Beobachtung den ersten Fingerzeig. Die schon erwähnte Bleitetraacetat-Oxydation lief mit gealtertem Cyclohexen manchmal schneller ab als mit frisch destillierter Ausgangssubstanz. Die Vermutung lag nahe, daß die Beschleunigung auf das Vorhandensein von autoxydiertem Cyclohexen zurückzuführen war. Es gelang leicht,



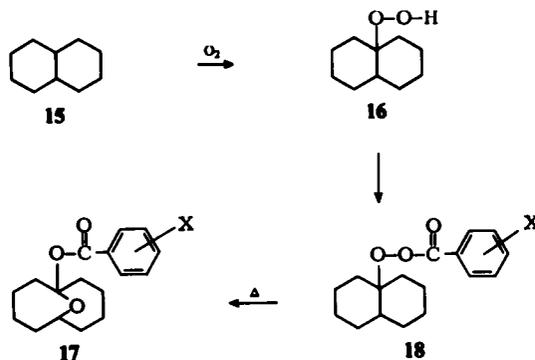
das Autoxydationsprodukt zu isolieren und zu beweisen, daß dieses nicht die Struktur eines 1,2-Dioxetans 12 besaß, sondern in Analogie zum Produkt der Oxydation mit Bleitetraacetat das ungesättigte Hydroperoxyd 11 darstellte. Die Autoxydation von Olefinen mußte also ebenfalls der Klasse der Allylsubstitutionen zugeordnet werden.



Damit war klar, daß die Autoxydation streng von den nach dem Additionsprinzip verlaufenden Oxydationsreaktionen zu unterscheiden war. Die Vermutung von *Criegee*, daß der Angriff des Sauerstoffs nach Art einer Radikalkettenreaktion geschehen könnte, ist heutzutage allgemein akzeptiert. Die hohe Reaktionsbereitschaft von Cyclohexen (2) ist in der leichten Ausbildung des mesomeriestabilisierten Allylradikals 13 begründet. Dieses nimmt den Sauerstoff auf, und das dabei entstehende Peroxy-Radikal 14 reagiert mit Cyclohexen zum Produkt 11 unter gleichzeitiger Entstehung eines neuen Radikals 13, welches die Kette fortpflanzen kann.

Im September 1937 erreichte *Criegee* der Ruf auf das planmäßige Extraordinariat für Organische Chemie an der TH Karlsruhe. Kaum hatte er sich an seiner neuen Wirkungsstelle eingelebt, erfolgte gleich zu Beginn des Krieges die Einberufung zum Wehrdienst. Die Entlassung im Februar 1940 schuf vorübergehend die Möglichkeit, den Lehrbetrieb in Karlsruhe wieder aufzunehmen, aber schon im Januar 1942 kam ein neuer Stellungsbefehl. Im Mittelabschnitt der Rußland-Front mußte er in den äußerst harten und verlustreichen Kämpfen des Sommers 1942 die Hölle des Krieges erleben. Eine schwere Verwundung durch eine russische Mine bei einem Stoßtrupp-Unternehmen im Brückenkopf von Woronesch im November 1942 hat ihn vielleicht vor noch Schlimmerem bewahrt. Doch damit nicht genug. Am 10. Februar 1943, ein Genesungsurlaub hatte *Criegee* endlich wieder für wenige Wochen nach Hause geführt, starb nach langer Krankheit seine Frau *Marianne*.

Im Mai 1943 wurde *Rudolf Criegee* für die Hochschulforschung vom Wehrdienst freigestellt. Er erhielt den Auftrag, die silber-katalysierte Oxydation von Äthylen mit Sauerstoff zu Äthylenoxyd zu verbessern. Dafür galt es, ein hochsiedendes, aber oxydationsbeständiges Lösungsmittel zu finden. Als solches schien das leicht zugängliche Decalin (15) geeignet zu sein. Es zeigte sich aber, daß selbst dieses bei 100°C mit Sauerstoff reagierte. Dabei entstand das schön kristallisierte *trans*-Decalyl-hydroperoxyd (16)²³⁾. Mit anderen Worten, die Versuche waren zwar ohne Bedeutung für die Herstellung von Äthylenoxyd, für die Chemie der organischen Peroxyde aber von großer Wichtigkeit. Das gefundene Peroxyd 16 war nicht nur das erste definierte Autoxydationsprodukt eines gesättigten Kohlenwasserstoffs, es ließ sich auch zu Perestern 18 umsetzen, einer damals noch unbekanntem Stoffklasse.

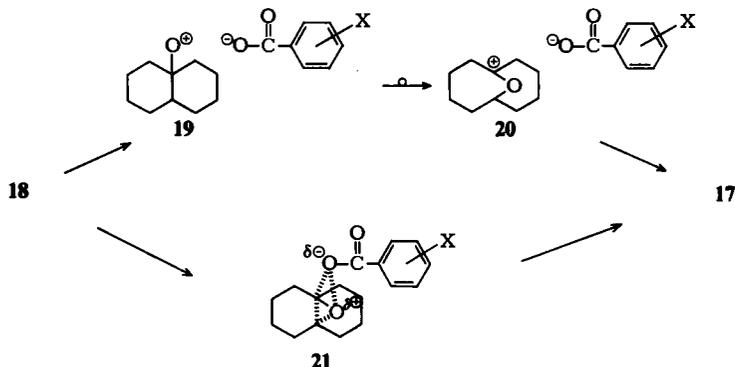


Die Untersuchung dieser Perester²⁴⁾ führte zur Entdeckung der *Criegeeschen* Peroxyd-Umlagerung²⁵⁾. Die dargestellten Perester erwiesen sich nämlich als thermisch sehr labil,

schon bei gelindem Erwärmen entstanden isomere, nicht mehr peroxydische Ester vom Typ 17 mit umgelagertem Ringgerüst.

Criegee konnte zeigen, daß elektronenabziehende Substituenten im Phenylkern und ein Wechsel von unpolarem zu polarem Medium die Reaktion beschleunigten. Es handelte sich also um eine ionische Umlagerung, wobei die entscheidende Rolle einem kationischen Sauerstoffatom zukam. Die Peroxyd-Umlagerung fügte sich damit gut zu der am kationischen Kohlenstoff bereits bekannten *Wagner-Meerwein-Umlagerung* und der vom positiv geladenen Stickstoff her geläufigen *Beckmann-Umlagerung* und warf zudem neues Licht auf den Mechanismus der Oxydationen mit Persäuren, vor allem der *Baeyer-Villiger-Reaktion*.

Verrät schon der experimentelle Zugang zur Aufklärung des detaillierten Ablaufs der Peroxyd-Umlagerung den Meister, so sind die schon damals entwickelten mechanistischen Vorstellungen noch erstaunlicher und haben ihre Aktualität bis heute behalten: die Reaktion beginnt mit der Heterolyse der O—O-Bindung. Die Dissoziation in das Ionenpaar

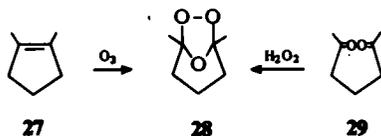


19 und die anschließende Wanderung der C—C-Bindung zum Sauerstoff unter Bildung von 20 sind dabei nur als formelmäßige Beschreibung des Gesamtprozesses zu betrachten. In Wirklichkeit läuft die Reaktion über einen einzigen Übergangszustand 21, in welchem die ionischen Bruchstücke immer im Molekülverband verbleiben.

Eine Fortsetzung der wissenschaftlichen Arbeit ließen die äußeren Verhältnisse dann nicht mehr zu. Im Sommer 1944 — bei diesem Luftangriff blieb *Criegee* nur durch großes Glück unversehrt — und endgültig am 27. September 1944 wurde das Karlsruher Chemische Institut durch Bomben völlig zerstört. *Georg Wittig*, der inzwischen in Tübingen war, stellte ein Labor als Ausweichquartier zur Verfügung, dessen Leitung *Kurt Hasse* übernahm. *Criegee* selbst schlug seine Zelte in Marburg auf, wo *Meerwein* ihm ein kleines Labor im Keller überlassen hatte. Die Hoffnung, in dem kleinen Universitätsstädtchen von den Kriegseinwirkungen verschont zu bleiben, trog jedoch. Im März 1945 fiel auch das dortige Institut den Bomben zum Opfer.

Die harte Arbeit des Wiederaufbaues in Karlsruhe begann im Herbst 1945. Obwohl *Criegee* nur ein planmäßiges Extraordinariat innehatte, lehnte er Ordinariate in Kiel und an der TH München ab. Der Kampf ums tägliche Überleben ließ eine Veränderung als ein unvermeidbar hohes Risiko erscheinen. Einen Gemüse- oder Kohlenhändler an der Hand zu haben war zu der Zeit wichtiger als auf der hierarchischen Stufenleiter eine Sprosse höher zu klettern.

Dieses Konzept wurde in den folgenden Jahren glänzend bestätigt. So gelang *Criegee* und *Lohaus*³⁷⁾, ausgehend von Dimethyl-cyclopenten (**27**), die Synthese eines definierten Ketozonids **28** – die Existenzfähigkeit von Verbindungen dieses Typs war aufgrund der oben genannten Versuche in Frage gestellt worden –, und durch eine unabhängige Darstellung des gleichen Ozonids aus dem 2,6-Heptandion (**29**) mit H_2O_2 konnte die



Konstitution der „echten“ Ozonide zweifelsfrei bewiesen werden. Bei der Ozonolyse von *trans*-Di-*tert*-butyl-äthylen fanden dann später *Criegee* und *Schröder*⁶⁵⁾ den ersten Vertreter der immer postulierten, aber bis dahin nie gefaßten Primärozonide.

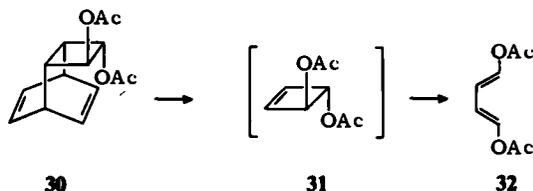
Einen 1949 ergangenen Ruf nach Marburg als Nachfolger seines großen Vorbildes *Hans Meerwein* lehnte *Criegee* ab. Im gleichen Jahre erfolgte die Ernennung zum Direktor des selbständig gewordenen Instituts für Organische Chemie in Karlsruhe.

Auch die Familie vergrößerte sich, 1950 wurde Sohn *Thomas*, ein Jahr später Tochter *Hanna* geboren.

Die Untersuchung von Oxydationsreaktionen hatte einen gewissen Abschluß erreicht. Mit der Allyl-Substitution durch Bleitetraacetat, der Autoxydation, der Glykolspaltung, der *cis*-Hydroxylierung und der Ozonisierung war eine ganze Palette oxydativer Umwandlungen in die präparative organische Chemie eingebracht worden, die heute Inhalt jedes einführenden Lehrbuches sind.

Die Arbeiten hatten klagemacht, daß entgegen den früheren Ansichten thermodynamische Größen, z. B. Redoxpotentiale, als ordnendes Prinzip für Oxydationsreaktionen, die meistens irreversible Prozesse darstellen, nicht geeignet sind, dagegen die Kenntnis des mechanistischen Ablaufes sehr wichtig ist, will man eine gezielte Auswahl des für eine bestimmte Oxydationsreaktion besten Reagenzes treffen. Es ist ein großes Verdienst von *Criegee*, diese Tatsache schon sehr früh erkannt und der Untersuchung von Reaktionsmechanismen eine breite Bresche geschlagen zu haben, zu einer Zeit, als dieses Gebiet in der organischen Chemie in Deutschland noch keinen etablierten Platz hatte. Hier ist auch der Ursprung der hohen Wertschätzung durch viele angelsächsische Kollegen zu sehen, die schon kurz nach dem Kriege dazu führte, daß ein reger Austausch mit amerikanischen Arbeitsgruppen entstand und Karlsruhe zu einem Ort hohen wissenschaftlichen Ansehens wurde.

Der Wunsch, die Glykolspaltung auf Vierring-Diole zu übertragen, stieß das Tor zu einem ganz neuen Arbeitsgebiet auf: der Chemie der kleinen Ringe. Diesem galt nun für viele Jahre *Criegees* besondere Liebe. Es begann mit einem Studium der thermischen

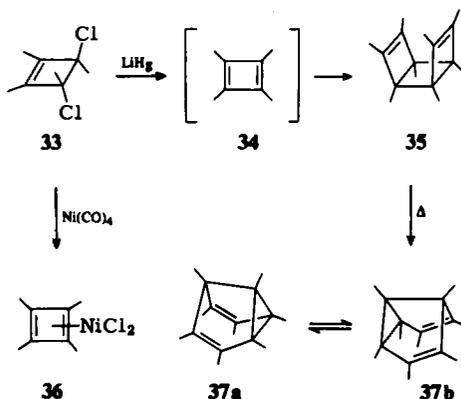


Spaltung der von *Reppe* im Rahmen seiner Cyclooctatetraen-Arbeiten beschriebenen Verbindung **30**.

Wiederum stellte sich heraus, daß die Angaben in der Literatur revidiert werden mußten³⁸⁾. Das Pyrolyseprodukt des Addukts **30** war nicht das Cyclobutendiol-diacetat **31**, sondern *trans,trans*-Diacetoxy-butadien (**32**).

Es war ein glücklicher Umstand, daß gerade zur richtigen Zeit von *Smirnow* und *Samkow* eine äußerst einfache Synthese von Tetramethyl-dichlor-cyclobuten (**33**) publiziert wurde, einer Substanz, die sehr schnell zum Ausgangsmaterial einer Serie brillanter Arbeiten wurde.

Es war augenfällig, daß das Dichlorid **33** die ideale Vorstufe zur Erzeugung von Tetramethyl-cyclobutadien (**34**) sein mußte. Die entsprechenden Untersuchungen gipfelten in der erfolgreichen Enthalogenerierung von **33** mit Lithiumamalgam durch Herrn *Louis*, der bei dieser Reaktion in praktisch quantitativer Ausbeute das *syn*-Dimere **35** des Cyclobutadiens isolieren konnte⁵²⁾, und der von Herrn *Schröder*⁶¹⁾ durchgeführten Synthese des Nickelchlorid-Komplexes **36** von Tetramethyl-cyclobutadien.

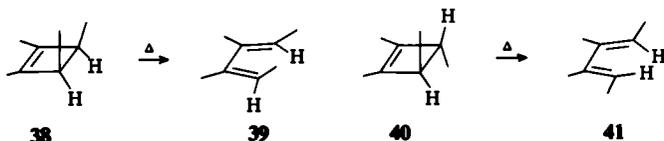


Damit hatte *Criegee* einem Forschungsgebiet zur Renaissance verholfen, das seit dem um die Jahrhundertwende von *Willstätter* vergeblich unternommenen Versuch der Synthese von Cyclobutadien völlig brach gelegen hatte. Die Chemie des Cyclobutadiens und seiner Derivate wurde außer in Karlsruhe auch in anderen Laboratorien über mehr als ein Jahrzehnt zum zentralen Thema der wissenschaftlichen Betätigung.

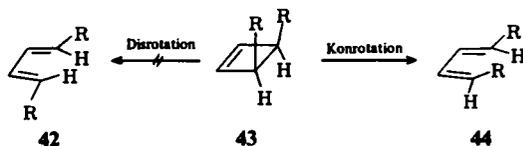
Ein Problemkind blieb das Isomere, welches bei der thermischen Isomerisierung des Dimeren von Tetramethyl-cyclobutadien entstanden war. Durch die Untersuchungen von *Criegee* und *Askani*¹⁰²⁾ wissen wir heute, daß es sich hierbei um das Octamethyl-semibullvalen **37** handelt. Zum Zeitpunkt der Entdeckung dieser geheimnisvollen Verbindung war es trotz aller chemischen Phantasie nicht möglich gewesen, die Eigenschaften dieses Moleküls mit einer adäquaten Strukturformel in Einklang zu bringen. Erst das Jahre später von *Doering* entwickelte Konzept der Moleküle mit fluktuierenden Bindungen gab die Basis für die richtige Deutung.

Eng damit verwandt sind die *Criegeeschen* Arbeiten über Valenzisomerisierungen. Schon bei der Pyrolyse von Verbindung **30** war aufgefallen, daß nur ein einziges Butadien-Derivat **32** mit *trans,trans*-Konfiguration entstanden war. Außerdem hatte *Vogel* in einer

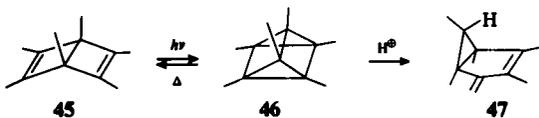
unabhängigen Untersuchung gefunden, daß *cis*-Cyclobuten-3,4-dicarbonsäureester bei thermischer Induktion in einer stereospezifischen, offenbar kinetisch gesteuerten Reaktion ausschließlich *cis,trans*-Butadiendicarbonsäureester liefert. Die thermische Isomerisierung von Cyclobuten-Derivaten wurde von *Criegee* in systematischen Arbeiten intensiv studiert und die Konrotation der Substituenten vielfach experimentell bestätigt. Zum Beispiel ergab *cis*-Tetramethyl-cyclobuten (**38**) beim Erhitzen unter gleichsinniger Drehung der allylischen Methylgruppen ausschließlich das *cis,trans*-konfigurierte Dimethylhexadien **39**, aus dem Cyclobuten **40** mit *trans*-Anordnung der beiden Methylgruppen



entstand nur das *trans,trans*-Hexadien-Derivat **41**⁶⁴). Das erarbeitete Tatsachenmaterial⁹²) forderte eine überzeugende Erklärung, dazu fehlte aber der kongeniale Gesprächspartner von seiten der theoretischen Chemie. So blieb die Deutung den epochemachenden Arbeiten von *Woodward* und *Hoffmann* vorbehalten. Heute lernt schon jeder Student, daß die Erhaltung der Orbitalsymmetrie bei der Öffnung eines Cyclobutenrings einen stereospezifischen Verlauf festlegt und bei thermischer Anregung von **43** nur die Konrotation zu **44** erlaubt, die Disrotation unter Ausbildung von **42** dagegen verboten ist.



In logischer Fortsetzung der Untersuchungen über Cyclobutene wandte sich das Interesse den Valenzisomeren des Benzols zu und dabei besonders Verbindungen mit dem hochgespannten Dewar-Benzol- und Prisman-Ringgerüst. Auch auf diesem Gebiet konnte *Criegee* wichtige Beiträge liefern. Stellvertretend für eine größere Zahl von synthetisierten und bezüglich ihrer gegenseitigen Umwandlungen intensiv studierten Dewar-Benzole und Prismane seien die Vertreter aus der Hexamethyl-Reihe genannt: Durch Belichtung von Hexamethyl-Dewar-Benzol (**45**) wurde das explosive Hexamethyl-prisman (**46**) erhal-



ten⁹⁷), thermische Cycloreversion führte zurück zu **45** und Hexamethylbenzol. Das aus dem Prisman **46** bei der Behandlung mit Säure entstehende Homofulven-Derivat **47** lenkte das Augenmerk noch einmal zu neuen Ufern. Über die Untersuchungen der vielfältigen Isomerisierungsprozesse^{116,124}), welche diese Substanz eingehen kann, hielt *Criegee* auf einer *Gordon*-Konferenz 1970 und dem *IUPAC*-Kongreß 1971¹²⁰) zusammenfassende Vorträge, die großen Anklang fanden. Die Zuhörer mußten anerkennen, daß der

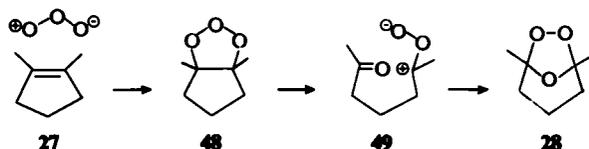
„ältere pensionierte Herr“ es mit den „Jungen“ immer noch sehr wohl aufnehmen konnte, und dies auf einem für ihn völlig neuen, wenige Jahre vorher noch absolut fremden Arbeitsgebiet.

Der Umzug in das neue Organische Institut, das *Criegee* anlässlich von Bleibeverhandlungen im Zusammenhang mit einem Ruf als Nachfolger von *Helferich* in Bonn im Jahre 1958 – eine erneute Berufung nach Kiel hatte er 1952 ebenfalls abgelehnt – versprochen worden war, hatte 1966 stattgefunden. Wenige Jahre vorher war auch die Familie von Durlach in das nur wenige Minuten Fußmarsch vom Institut entfernte Haus umgezogen. Diese räumliche Nähe von Institut und privatem Heim gestattete es *Criegee* auch nach der im Jahre 1969 erfolgten Emeritierung, immer mal schnell auf einen Sprung ins Labor zu gehen. Er nutzte diese Chance wahrlich, und wer in den letzten Jahren ins Institut kam, konnte ihn mit Sicherheit im weißen Kittel am Labortisch antreffen. Für ihn hatte die Emeritierung keinen wehmütigen Abschied bedeutet, man hatte vielmehr den Eindruck, daß er es mit einem gewissen Gefühl der Erleichterung genoß, frei von allen Verpflichtungen wieder selbst experimentieren zu können.

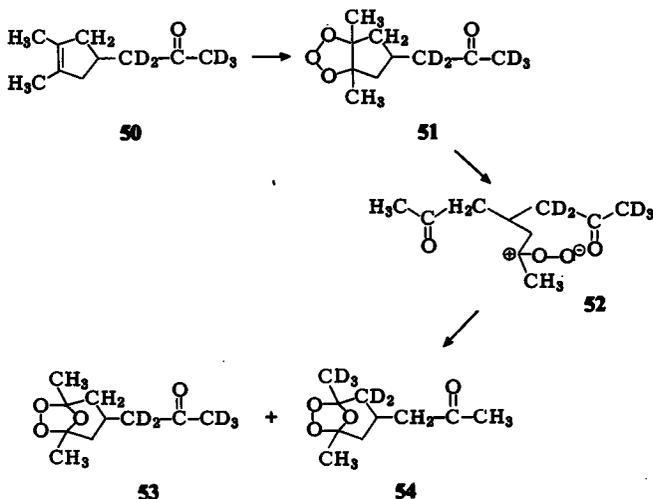
Ganz aufgehört hatte er damit nie. Sein Dienstzimmer im alten Institut war außer mit großen Bücherregalen auch mit einem Labortisch ausgerüstet. Stets brannte der Bunsenbrenner, nicht nur, um ab und zu genüßlich eine Zigarre daran anzustecken, sondern um in einer freien Minute vielleicht auch schnell einen kleinen Versuch machen zu können, und war es auch nur die Umkristallisation einer Probe, die von einem Mitarbeiter nicht rein genug für die Analyse vorbereitet worden war.

Die letzten, schon im „Ruhestand“ und zum großen Teil eigenhändig durchgeführten Versuche befaßten sich wieder mit der Ozonolyse. Mit ungebrochenem Elan und auf der Grundlage gediegener experimenteller Befunde konnte er zeigen, daß die inzwischen von anderer Seite erhobenen Einwände gegen den von ihm vor nahezu dreißig Jahren aufgestellten Mechanismus nicht stichhaltig waren.

Es ist schon angeklungen, daß der *Criegee*-Mechanismus der Ozonisierung drei Teilschritte postuliert, die alle als 1,3-dipolare Cycloadditionen bzw. -reversionen angesprochen werden können. Übertragen auf die intramolekulare Ozonidbildung aus 1,2-Dimethylcyclopenten (**27**) bedeutet dies: 1,3-dipolare Addition von Ozon zum Primärozonid **48**, anschließende Dissoziation in ein Zwischenprodukt **49** mit einer Carbonyl- und einer Carbonyloxyd-Einheit, und schließlich erneute, aber umgekehrt ausgerichtete gegenseitige Addition dieser beiden funktionellen Gruppen unter Bildung des isolierbaren Ozonids **28**.



Wenn das Zwitterion wirklich die entscheidende Rolle spielte, dann müßte sich dies bei gleichzeitigem Vorliegen mehrerer Carbonylzentren im Molekül durch die Ausbildung verschiedener Produkte dokumentieren. Das substituierte Dimethylcyclopenten **50** sollte zum Beispiel ein 1:1-Gemisch zweier unterschiedlich deuterierter Ozonide **53** und **54** liefern. Das Experiment zeigte genau dieses Resultat¹³⁰⁾ und ließ sich nur unter der Annahme der Bildung des Primärozonids **51** und dessen Öffnung zu dem Zwischen-



produkt **52** deuten. Dabei sollte man wissen, daß *Criegee* seine mechanistischen Modelle nie als Axiome verstand. Er wußte nur zu gut, daß ein einziger Mechanismus nie die ganze Wahrheit sein kann, hatte ihm doch schon *Meerwein* einst empfohlen: „Brechen Sie mechanistische Arbeiten rechtzeitig ab, sonst kommt nur einer darauf, daß alles nicht stimmt“.

Der Kreis hatte sich geschlossen. So, wie es begonnen hatte – ich erinnere an die Chemie-Dozententagung in Karlsruhe im Jahre 1930 –, ergab es sich in seltsamer Fügung, daß *Criegee* seine zwei letzten wissenschaftlichen Vorträge an den beiden Stätten hielt, die ihm besonders ans Herz gewachsen waren, nämlich im Sommer 1974 in Marburg und wenig später in Karlsruhe.

Rudolf Criegee hat Meilensteine gesetzt. In seiner Abschiedsvorlesung hat er die Voraussetzungen genannt, die nach seiner Meinung für die ungewöhnlichen Erfolge maßgeblich gewesen sind: der Mut, sich in ungewohnte Bereiche der Chemie vorzutasten, die durch die äußeren Bedingungen garantierte Freiheit, seinen Ideen folgen zu können, die handwerkliche Fertigkeit, um die notwendigen Versuche durchführen zu können, ein geschultes Auge, um auch Unvorhergesehenes zu erkennen, die intellektuelle Potenz, um die Beobachtung in ein theoretisches Konzept ummünzen zu können und vor allem ein nie erlahmender Fleiß, der einzige Garant dessen, was man in der Chemie „Glück“ nennt.

Rudolf Criegee war ein hervorragender akademischer Lehrer. Keiner, der ihn je gehört hat, wird vergessen, wie er es verstand, ohne Diapositive, lediglich mit Kreide und Tafel, seine Zuhörer zu fesseln. Konzentration auf das Wesentliche war oberste Maxime. Über sein Lehrtalent hat er sich selbst wie folgt geäußert: „Das Erfordernis für einen guten Lehrer ist, daß er nicht zu intelligent ist, sondern sich selber mit mehr oder weniger Mühe in das ihm gestellte Thema einarbeiten muß. So ist er seinen Zuhörern, die ja auch nicht alle Genies sind, in bezug auf Vorkenntnisse und Intelligenz ähnlich und kann voraussehen, wo bei ihnen Schwierigkeiten auftreten können“.

Bei der Reise durch die Wissenschaft standen *Criegee*, wie er selbst gezählt hat, 178 Mitarbeiter zur Seite. Barrieren zwischen dem „Chef“ und seinen Mitarbeitern gab es nicht. Der tägliche Besuch bei den Doktoranden und Diplomanden war für ihn immer Erholung von den anderen, weniger angenehmen Pflichten eines Institutsdirektors gewesen. Wer Probleme hatte, fand eine offene Tür. Charakteristisch war seine Zurückhaltung, ja fast schon Scheu, die Mitarbeiter zu stark zu bedrängen, selbst dann, wenn er noch so begierig auf das Ergebnis des laufenden Versuches wartete. Daß es ihm trotzdem gelang, seine eigene Begeisterung auch auf seine Schüler zu übertragen, fußte auf seinem immer spürbaren Engagement und dem gemeinsamen Erleben der Freuden und Leiden beim Erreichen des gesteckten Zieles. Seine großartige Arbeitsdisziplin gestattete es ihm, ein enormes Arbeitspensum zu bewältigen. Auch in den vielen Jahren (1954–1971), in denen er als Herausgeber die Chemischen Berichte betreute, war Hektik nie zu verspüren. Dies erstaunte um so mehr, als er diese Aufgabe sehr ernst nahm und jedes Manuskript eigenhändig prüfte und verbesserte, bevor er sein Einverständnis zur Veröffentlichung erteilte. Er tat dies ohne Ansehen der Person, stets zu Gunsten des Autors. Dank seiner unbestechlichen Sachlichkeit und ohne viele Worte darüber zu verlieren, hat er entscheidend zum Erfolg dieser Zeitschrift beigetragen.

Das Bild wäre unvollständig, würde man nicht die vielen geselligen Veranstaltungen erwähnen, die hin und wieder den Laboralltag in angenehmster Weise unterbrachen. Laborfeste bei Bier und Brezeln waren ebenso beliebt wie Ausflüge in die nähere und auch weitere Umgebung Karlsruhe. Wer kein Wanderfreund war, hatte es dabei schwer, der forschenden Gangart des Chefs zu folgen. Jedenfalls war am Abend die ganze Mannschaft bei badischem Wein wieder beisammen. Nach einigen Gläsern konnte es dann ganz munter werden, und die Heimfahrt wurde selten angetreten, ohne zuvor ein paar zünftige Studentenlieder geschmettert zu haben.

Nicht unerwähnt bleiben sollte, was wir alle weniger wußten, daß *Criegees* große Liebe zur Chemie gepaart war mit einem engagierten Interesse an geschichtlichen Zusammenhängen wie auch am politischen Tagesgeschehen. Seine persönlichen Erinnerungen sind zu einem großen Teil zeitgeschichtlichen Inhalts, niedergeschrieben in der Hoffnung, daß später einmal ein Enkel oder Urenkel anhand dieses Dokuments erfahren möge, wie einer seiner Vorfahren im 20. Jahrhundert gehandelt und gelebt hat. Aus dieser Sicht wiegt es besonders schwer, daß *Criegee* die Entwicklung der letzten Jahre, insbesondere was die Veränderungen an unseren Universitäten angeht, mit äußerster Sorge, ja fast schon mit Erschrockenheit, verfolgt hat.

Äußere Anerkennung ist *Rudolf Criegee* nicht versagt geblieben. Viele Ehrungen und Auszeichnungen^{*)} sind ihm im Laufe seines Lebens zuerkannt worden. Seine Bescheidenheit ließ es nicht zu, darauf besonders stolz zu sein. „Stolz ist man auf ein persönliches Verdienst. Damit kann es aber nicht so weit her sein, denn ohne meine Reisebegleiter im engeren Sinne, nämlich meine wissenschaftlichen Mitarbeiter, ohne ihren Fleiß, ihr Geschick, ihre Geduld, ihren Enthusiasmus, ihre Standfestigkeit bei Rückschlägen, ohne die von ihnen ausgegangenen Impulse und ohne das Übertragen des ‚Know-how‘ von einer Doktorandengeneration auf die andere, wären die erzielten Ergebnisse nicht denkbar gewesen“, meinte *Criegee* in der schon mehrfach erwähnten Abschiedsvorlesung, und

^{*)} Siehe Anhang.

sprach deshalb lieber von Freude. Grund zur Freude sah er in den Erfolgen seiner früheren Mitarbeiter, sicher auch darin, daß es ihm in seinem Leben möglich gewesen war, seine Ideen, seine Begeisterung für die Chemie und vielleicht auch ein wenig von seiner Vorstellung vom Sinn des Lebens an die jüngere Generation weiterzureichen.

Auf die Frage, was er kaufen würde, wenn ihm plötzlich eine große Menge Geld zur Verfügung stünde, hat *Criegee* einmal geantwortet: „Zeit“. Davon hätte er gerne mehr gehabt. Sein Beruf hatte ihm zu wenig Muße für das gelassen, was für ihn noch wichtiger war als alles andere: seine Familie.

Rudolf Criegee hatte in seinem Leben viele sehr schwere Stunden zu bestehen. Es blieb ihm auch nicht erspart, bewußt dem Unabwendbaren entgegensehen zu müssen. Daß er dazu die Kraft hatte, mag nicht zuletzt daran gelegen haben, daß er auf ein erfülltes Leben zurückblicken konnte, sowohl im privaten Bereich als auch in der Wissenschaft. Die letzte Veröffentlichung¹³¹⁾ verfaßte er im Krankenbett, sie erschien erst nach seinem Tode. Er starb am 7. November 1975.

Rudolf Criegee hat es durch sein Beispiel verstanden, andere im besten Sinne zu verpflichten. Nun liegt es an uns, seinem Vermächtnis nachzukommen und all das weiterzutragen, was er uns mitgegeben hat.

Marburg, Mai 1976

Günther Maier*)

Ehrungen

Ehrendokortitel

Universität Gießen, 1967 (Dr. rer. nat. h. c.);
Universität München, 1968 (Dr. rer. nat. E. h.).

Auszeichnungen

Emil-Fischer-Medaille der Gesellschaft Deutscher Chemiker, 1960.

Ehrenmitgliedschaften

New York Academy of Sciences, 1966.

Akademienmitgliedschaften

Heidelberger Akademie der Wissenschaften, 1955;
Bayerische Akademie der Wissenschaften, 1962;
Deutsche Akademie der Naturforscher „Leopoldina“ in Halle/Saale, 1968.

Schriftenverzeichnis

- 1925 1. R. C., Die Einwirkung von Acridiniumsalzen auf kupplungsfähige Substanzen, Dissertation, Univ. Würzburg 1925.
- 1930 2. R. C., Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Blei(4)-salzen, Liebigs Ann. Chem. **481**, 263 (1930).
- 1931 3. R. C., Eine oxydative Spaltung von Glykolen (II. Mitteil. über Oxydationen mit Blei(IV)-salzen), Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 260 (1931).

*) Ansprache, gehalten am 13. 5. 1976 in Karlsruhe anlässlich der akademischen Gedenkfeier für *Rudolf Criegee*.

Das Bild zeigt *Rudolf Criegee* im Jahre 1969 (aufgenommen von R. Askani).

- 1932 4. R. C., Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Ringstruktur von Zuckern und Zuckerderivaten, *Liebigs Ann. Chem.* **495**, 211 (1932).
5. R. C., Die Größe von Ring II im Cholesterin (Vorläuf. Mitteil.), *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **65**, 1770 (1932).
- 1933 6. R. C., L. Kraft und B. Rank, Die Glykolspaltung, ihr Mechanismus und ihre Anwendung auf chemische Probleme, *Liebigs Ann. Chem.* **507**, 159 (1933).
- 1934 7. R. C., Zur Spezifität von Oxydationsmitteln: Ein Vergleich der Oxydationswirkung von Bleitetraacetat und Überjodsäure auf Polyhydroxyverbindungen, *Sitzungsber. Ges. Beförd. Gesamten Naturwiss. Marburg* **69**, 25 (1934).
- 1935 8. R. C., Ein allgemeiner Mechanismus der Spaltung von Kohlenstoff-Ketten, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **68**, 665 (1935).
- 1936 9. R. C., Osmiumsäure-ester als Zwischenprodukte bei Oxydationen, *Liebigs Ann. Chem.* **522**, 75 (1936).
10. R. C. und H. Stanger, cis-Cyclohexan-diol aus Cyclohexen-oxyd, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **69**, 2753 (1936).
11. R. C., Zwischenprodukte bei Dehydrierungen mit Chinonen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **69**, 2758 (1936).
- 1937 12. R. C., Die oxydative Spaltung der C—C-Bindung, *Angew. Chem.* **50**, 153 (1937).
- 1938 13. R. C., Organische Osmiumverbindungen, *Congr. Internat. di Chimica-Roma* 1938, Vol. III, S. 95.
14. R. C., Organische Osmiumverbindungen, *Angew. Chem.* **51**, 519 (1938).
- 1939 15. R. C. und K.-H. Plate, Geschwindigkeit der Pinakolin-Umlagerung zweier cis-trans-isomerer Pinakone, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **72**, 178 (1939).
16. R. C., H. Pilz und H. Flygare, Zur Kenntnis der Olefinperoxyde, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **72**, 1799 (1939).
17. R. C. und H. Beucker, Jodosverbindungen als Oxydationsmittel, *Liebigs Ann. Chem.* **541**, 218 (1939).
- 1940 18. R. C. und E. Büchner, Die Geschwindigkeit der Glykolspaltung mit Blei IV-acetat in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **73**, 563 (1940).
19. R. C., E. Büchner und W. Walther, Die Geschwindigkeit der Glykolspaltung mit Blei IV-acetat in Abhängigkeit von der Konstitution des Glykols, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **73**, 571 (1940).
20. R. C., Oxydationen mit Bleitetraacetat und Perjodsäure, *Angew. Chem.* **53**, 321 (1940).
- 1941 21. F. Harms, R. C. und L. Ebert, Otto Dimroth 1872—1940, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **74**, 1 (1941).
- 1942 22. R. C., B. Marchand und H. Wannowius, Zur Kenntnis der organischen Osmium-Verbindungen, *Liebigs Ann. Chem.* **550**, 99 (1942).
- 1944 23. R. C., Über ein kristallisiertes Dekalin-peroxyd, *Chem. Ber.* **77**, 22 (1944).
24. R. C., Ein neuer Weg in die Cyclodecanreihe, *Chem. Ber.* **77**, 722 (1944).
- 1948 25. R. C., Die Umlagerung der Dekalin-peroxydester als Folge von kationischem Sauerstoff, *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 127 (1948).
26. R. C. und H. Dietrich, Darstellung und Veresterung tertiärer Hydroperoxyde, *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 135 (1948).
27. R. C. und W. Schnorrenberg, Über eine Methyllactolid-Methyläther-Umlagerung, *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 141 (1948).
28. R. C. und W. Schnorrenberg, Zur Konstitution der Salpetersäureester, *Liebigs Ann. Chem.* **562**, 93 (1948).
- 1949 29. R. C. und K. Klonk, Farbige Erdalkalikomplexe von α -Oxyketonen, *Liebigs Ann. Chem.* **564**, 1 (1949).
30. R. C. und G. Wenner, Die Ozonisierung des 9,10-Oktalins, *Liebigs Ann. Chem.* **564**, 9 (1949).
31. R. C., W. Schnorrenberg und J. Becke, Zur Konstitution von Ketonperoxyden, *Liebigs Ann. Chem.* **565**, 7 (1949).
- 1950 32. R. C., Über das Tetrahydrofuran-peroxyd, *Angew. Chem.* **62**, 120 (1950).

- 1951 33. R. C. und H. Zogel, Über ein Peroxyd des Hydrindans und seine Umwandlungen, Chem. Ber. **84**, 215 (1951).
34. R. C. und G. Lohaus, Die Konstitution der Hydrazonperoxyde von Busch, Chem. Ber. **84**, 219 (1951).
- 1952 35. R. C., E. Vogel und H. Höger, Kohlenwasserstoffe mit intercyclischen Doppelbindungen, Chem. Ber. **85**, 144 (1952).
36. R. C., Herstellung und Umwandlung von Peroxyden, Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 8, S. 1, Thieme, Stuttgart 1952.
- 1953 37. R. C. und G. Lohaus, Über das Ozonid des 1.2-Dimethyl-cyclopentens-(1) (II. Mitteil. über den Verlauf der Ozonspaltung), Chem. Ber. **86**, 1 (1953).
38. R. C., W. Hörauf und W. D. Schellenberg, Butadienderivate aus Cyclooctatetraen, Chem. Ber. **86**, 126 (1953).
39. R. C. und A. Riebel, $\Delta^9,10$ -Oktalin aus Cyclopenten, Angew. Chem. **65**, 136 (1953).
40. R. C., Unfälle mit Peroxyden, Angew. Chem. **65**, 398 (1953).
41. R. C., Über den Verlauf der Ozonspaltung (III. Mitteil.) (mit Beiträgen von G. Blust, G. Lohaus, P. de Bruyn und M. Lederer), Liebigs Ann. Chem. **583**, 1 (1953).
42. R. C., Analytik von Peroxyden und Persäuren, Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 2, S. 568, Thieme, Stuttgart 1953.
43. R. C., Die Bildungsweise der Ozonide, Eröffnungs- u. Vortragstagung der Chem. Ges. i. d. DDR am 22. Oktober 1953, S. 109; Angew. Chem. **66**, 150 (1954).
- 1954 44. R. C., G. Blust und H. Zinke, Eine neuartige Synthese von Ozoniden, Chem. Ber. **87**, 766 (1954).
- 1955 45. R. C. und G. Paulig, Zwei einfache cyclische Peroxyde, Chem. Ber. **88**, 712 (1955).
46. R. C., A. Kerckow und H. Zinke, Der Bildungsbereich monomerer Ozonide, Chem. Ber. **88**, 1878 (1955).
47. R. C., Zwei neue Reaktionsweisen von Bleitetraacetat mit ungesättigten Verbindungen, Angew. Chem. **67**, 752 (1955).
- 1956 48. R. C. und G. Müller, 1.2-Dioxan, Chem. Ber. **89**, 238 (1956).
49. R. C. und K. Metz, Über ein drittes, kristallisiertes Acetonperoxyd, Chem. Ber. **89**, 1714 (1956).
50. R. C., E. Höger, G. Huber, P. Kruck, E. Marktscheffel und H. Schellenberger, Die Geschwindigkeit der Glykolspaltung mit Bleitetraacetat in Abhängigkeit von Konstitution und Konfiguration des Glykols (III. Mitteil.), Liebigs Ann. Chem. **599**, 81 (1956).
- 1957 51. R. C. und A. Rimmelin, Darstellung und Eigenschaften von Bicyclo-[0.1.2]-pentaen, Chem. Ber. **90**, 414 (1957).
52. R. C. und G. Louis, Über ein Dimeres des Tetramethyl-cyclobutadiens, Chem. Ber. **90**, 417 (1957).
53. R. C., P. Dimroth, K. Noll, R. Simon und C. Weis, Umlagerungen bei Oxydationen mit Bleitetraacetat, Chem. Ber. **90**, 1070 (1957).
54. R. C., P. Dimroth und R. Schempf, Reaktion quecksilberorganischer Verbindungen mit Bleitetraacetat, Chem. Ber. **90**, 1337 (1957).
55. R. C., The Course of Ozonization of Unsaturated Compounds, Rec. Chem. Prog. **18**, 111 (1957).
56. O. Dimroth und R. C., Über einige meso-substituierte Dihydroacridine und ihre Dehydrierungsprodukte, Chem. Ber. **90**, 2207 (1957).
57. R. C. und P. Becher, Darstellung von Kondurit-D durch Diensynthese, Chem. Ber. **90**, 2516 (1957).
58. R. C., Neuere Untersuchungen über Oxydationen mit Bleitetraacetat, Angew. Chem. **70**, 173 (1957).
- 1958 59. R. Allwinn, J. Colonge, R. C. und J. Dreux, Étude sur les δ -dicétones bicycliques. Réduction, Bull. Soc. Chim. Fr. **1958**, 1178.
- 1959 60. R. C. und G. Schröder, Ein Nickelkomplex des Tetramethyl-cyclobutadiens, Angew. Chem. **71**, 70 (1959).
61. R. C. und G. Schröder, Ein Derivat des Cyclobutadiens, Liebigs Ann. Chem. **623**, 1 (1959).
62. R. C., Products of Ozonization of Some Olefins, Adv. Chem. Ser. **21**, 133 (1959).

63. R. C. und A. Moschel, Eine verbesserte Darstellung für Dichlor-tetramethyl-cyclobuten, Chem. Ber. **92**, 2181 (1959).
64. R. C. und K. Noll, Umsetzungen in der Reihe des 1.2.3.4-Tetramethyl-cyclobutans, Liebigs Ann. Chem. **627**, 1 (1959).
- 1960**
65. R. C. und G. Schröder, Ein kristallisiertes Primärozonid, Chem. Ber. **93**, 689 (1960).
66. R. C., G. Schröder, G. Maier, und H.-G. Fischer, syn- und anti-Octamethyl-tricyclo-octadien, Chem. Ber. **93**, 1553 (1960).
67. R. C. und H. Höver, Cyclobutan-tetracarbonsäuren-(1.2.3.4), Chem. Ber. **93**, 2521 (1960).
68. R. C., Sh. S. Bath und B. v. Bornhaupt, Darstellung einiger aliphatischer Ketozone, Chem. Ber. **93**, 2891 (1960).
- 1961**
69. R. C. und P. Ludwig, Die Reaktion von Tetramethyl-cyclobutadien-nickelchlorid mit Cyclopentadiennatrium, Chem. Ber. **94**, 2038 (1961).
70. R. C. und W. Funke, Notiz über die all-cis-Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4), Chem. Ber. **94**, 2358 (1961).
71. R. C., Nickelkomplexe des Tetramethyl-cyclobutadiens, Mitteilungsbl. Chem. Ges. DDR **7**, 224 (1960).
- 1962**
72. R. C., Peroxide Pathways in Ozone Reactions, Peroxide Reaction Mechanisms, S. 29, Ed. J. O. Edwards, Interscience Publ., New York, London 1962.
73. R. C. und P. Ludwig, Über den Mechanismus der Autoxydation von Kohlenwasserstoffen zu Bishydroperoxyden, Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem. **15**, 523 (1962).
74. R. C., Versuche zur Darstellung von Tetramethyl-cyclobutadien, Angew. Chem. **74**, 703 (1962).
- 1963**
75. R. C. und P. Günther, Eine neue Variante der Ozonspaltung, Chem. Ber. **96**, 1564 (1963).
76. R. C., W.-D. Wirth, W. Engel und H. A. Brune, Valenzisomere des Octamethylcyclo-octatetraens, Chem. Ber. **96**, 2230 (1963).
77. R. C., J. Dekker, W. Engel, P. Ludwig und K. Noll, Einige weitere Umsetzungen des 3.4-Dichlor-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobutens, Chem. Ber. **96**, 2362 (1963).
78. R. C., J. Dekker und H. A. Brune, Über Derivate des syn- und anti-Tricyclo[5.2.0.0²⁻⁵]-nonans, Chem. Ber. **96**, 2368 (1963).
79. R. C. und D. Seebach, Ein Bishydroperoxyd mit ungewöhnlicher Bildungstendenz, Chem. Ber. **96**, 2704 (1963).
- 1964**
80. R. C., Oxydationen mit Bleitetraacetat, Chem. Labor Betr. **15**, 1 (1964).
81. R. C., Darstellung und Valenzisomerisierung von Cyclobutenen, Mitteilungsbl. Chem. Ges. DDR **11**, 109 (1964).
82. R. C., Neuere Versuche auf dem Cyclobutadiengebiet, Mitteilungsbl. Chem. Ges. DDR **11**, 110 (1964).
83. R. C. und F. Zanker, Ein kristallisiertes Derivat des „Dewar-Benzols“, Angew. Chem. **76**, 716 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 695 (1964).
84. R. C. und W. Funke, Weitere vergebliche Versuche zur Darstellung von Tetramethyl-cyclobutadien, Chem. Ber. **97**, 2934 (1964).
85. R. C., U. Zirngibl, H. Furrer, D. Seebach und G. Freund, Photosynthese substituierter Cyclobutene, Chem. Ber. **97**, 2942 (1964).
86. R. C. und H. Furrer, Die Photoaddition von Butin-(2) an Cyclopentenon, Chem. Ber. **97**, 2949 (1964).
87. R. C., F. Förg, H. A. Brune und D. Schönleber, Über den Nickelkomplex C₁₈H₂₂Ni und den daraus gewonnenen Kohlenwasserstoff C₁₃H₁₈, Chem. Ber. **97**, 3461 (1964).
- 1965**
88. R. C., Le problème du cyclobutadiène, Bull. Soc. Chim. Fr. **1965**, 1.
89. R. C. und M. Krieger, Eine einfache Synthese von Tetramethylpyrrol, Chem. Ber. **98**, 387 (1965).
90. R. C., H. Hofmeister und G. Bolz, Die Säureisomerisierung von Methylen-cyclobutenen mit Allylseitenketten, Chem. Ber. **98**, 2327 (1965).
91. R. C., H. Kristinsson, D. Seebach und F. Zanker, Eine neuartige Synthese von Bicyclo-[2.2.0]hexen-(2)-Derivaten, Chem. Ber. **98**, 2331 (1965).
92. R. C., D. Seebach, R. E. Winter, B. Börretzen und H. A. Brune, Valenzisomerisierungen von Cyclobutenen, Chem. Ber. **98**, 2339 (1965).
93. R. C. und F. Zanker, Tetramethyl-, „Dewarphthalsäure“-dimethylester, Chem. Ber. **98**, 3838 (1965).

94. R. C., Oxidations with Lead Tetraacetate, Oxidation in Organic Chemistry, Part A, Chapter V, S. 277; Academic Press, New York 1965.
- 1966 95. R. C., Hans Meerweins wissenschaftliches Werk, Angew. Chem. 78, 347 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 5, 333 (1966).
96. R. C. und R. Askani, Octamethyl-tetracyclo[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]hexan-1,4-dimethanol, ein neues Prismanderivat, Angew. Chem. 78, 494 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 5, 519 (1966).
- 1967 97. W. Schäfer, R. C., R. Askani und H. Grüner, Synthese von Hexamethylprisman, Angew. Chem. 79, 54 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 78 (1967).
98. R. C., R. Askani und H. Grüner, Ditertiäre Carbinole des Dewarbenzols und Prismans, Chem. Ber. 100, 3916 (1967).
- 1968 99. R. C., W. Eberius und H. A. Brune, Dimere des 1,2-Dimethyl-cyclobutadiens, Chem. Ber. 101, 94 (1968).
100. R. C. und H. G. Reinhardt, Darstellung und Valenzisomerisierung von Cyclobutenen mit „seitlich“ ankondensierten Ringen, Chem. Ber. 101, 102 (1968).
101. R. C. und H. Grüner, Säurekatalysierte Umwandlungen von Hexamethylprisman und Hexamethyl-Dewar-Benzol, Angew. Chem. 80, 447 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 467 (1968).
102. R. C. und R. Askani, Octamethyl-semibullvalen, Angew. Chem. 80, 531 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 537 (1968).
103. R. C., Isomerisierungen in der Cyclobutenreihe, Angew. Chem. 80, 585 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 559 (1968).
104. R. C., Neues aus der Chemie der Ozonide, Chimia 22, 392 (1968).
105. R. C., Synthese von Cyclobutenen, Accad. Naz. dei Lincei, Roma, Mod. Sviluppi Sin. Org., Corso Estivo Chim. 1967, (Pub. 1968) 149.
106. R. C., Synthesen und Reaktionen von Derivaten des Dewar-Benzols und des Prismans, Accad. Naz. dei Lincei, Roma, Mod. Sviluppi Sin. Org., Corso Estivo Chim. 1967, (Pub. 1968) 165.
- 1969 107. R. C., G. Bolz und R. Askani, Darstellung und Pyrolyse von Tetramethylcyclobutenen mit ankondensierten 5-, 6-, 7- und 8-Ringen, Chem. Ber. 102, 275 (1969).
108. R. C., Valenzisomerisierung, Chem. Labor Betr. 20, 1 (1969).
109. R. C. und R. Huber, 1,2,3,4-Tetrachlor-5,6-dimethyl-Dewar-Benzol, Angew. Chem. 81, 749 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 759 (1969).
- 1970 110. R. C. und R. Rucktäschel, Darstellung und Umsetzungen von Dioxa-bicyclo[n.2.0]-alkenen, Chem. Ber. 103, 50 (1970).
111. R. C., C. Schweickhardt und H. Knoche, Isomerisierung von Benzo-bicyclo-octatrienen zu Derivaten des Vinylnaphthalins, Chem. Ber. 103, 960 (1970).
112. R. C. und R. Huber, 2,3,5,6-Tetrabrom-1,4-dimethyl-Dewar-Benzol, Chem. Ber. 103, 1855 (1970).
113. R. C. und R. Huber, Tetrachlor- und Tetrabromcyclobutadien als Zwischenprodukte, Chem. Ber. 103, 1862 (1970).
114. R. C., Decomposition of Cyclobutene Ozonides, Ozone Newsletter (The Welsbach Corporation), Vol. 8.
115. R. C. und B. Bastani, Notiz über die Pyrolyse von Spiro-[2,3-benzo-norbomadien-7,1'-cyclopropan], Chem. Ber. 103, 3942 (1970).
116. R. C., H. Grüner, D. Schönleber und R. Huber, *exo*- und *endo*-1,2,3,5,6-Pentamethylhomofulven, I: Darstellung und säurekatalysierte Umlagerungen, Chem. Ber. 103, 3696 (1970).
- 1971 117. R. C., Strutture insolite in chimica organica: composti aliciclici, Enciclopedia della scienza e della tecnica 1971, 242.
118. R. C. und H. Korber, Die Spaltung einiger Ozonide in optische Antipoden, Chem. Ber. 104, 1807 (1971).
119. R. C. und H. Korber, Darstellung einiger einfacher Ketozone, Chem. Ber. 104, 1812 (1971).
120. R. C., D. Schönleber, R. Huber, C. Schweickhardt und T. P. Carter, Thermal and Radical Induced Isomerization of Pentamethylhomofulvenes, XXIIIrd Intern. Congress of Pure and Applied Chemistry, Vol. 1, S. 301, Butterworths, London 1971.

- 1972 121. R. C. und H. Korber, Ozonabbau des Octamethylsemibullvalens, Liebigs Ann. Chem. 756, 95 (1972).
122. R. C. und R. Huber, Die Pyrolyse des tert.-Butylesters der 2.3.5.6-Tetramethyl-phenylperessigsäure, Chem. Ber. 105, 1972 (1972).
123. R. C. und H. Korber, Fragmentation of Ozonides by Solvents, Adv. Chem. Ser. 112, 22 (1972).
- 1973 124. R. C., D. Schöneleber, R. Huber, C. Schweickhardt, R. Wolf und R. Ramirez, *exo- und endo-Pentamethylhomofulven, II: Thermische Umlagerung*, Chem. Ber. 106, 857 (1973).
125. R. C., Die Ozonolyse, Chem. Unserer Zeit 7, 75 (1973).
- 1974 126. R. C. und A. Banciu, Intramolekulare Konkurrenzreaktionen bei der Ozonolyse eines Olefins, Chem.-Ztg. 98, 261 (1974).
- 1975 127. R. C., Das Ozonid von 4-Acetyl-1,2,3,3-tetramethyl-1-cyclohexen, Chem. Ber. 108, 743 (1975).
128. R. C. und A. Rustaivan, Die Ozonolyse von 3,4-cis-Diacetyl-1,2,3,4-tetramethyl-1-cyclobuten, Chem. Ber. 108, 749 (1975).
129. R. C., Ozon, Chem.-Ztg. 99, 138 (1975).
130. R. C., A. Banciu und H. Keul, Intramolekulare Konkurrenzreaktionen bei der Ozonolyse substituierter Cyclopentene, Chem. Ber. 108, 1642 (1975).
131. R. C., Mechanismus der Ozonolyse, Angew. Chem. 87, 765 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 745 (1975).
132. Eine 1973 fertiggestellte Zusammenfassung über „1,2-Glykole durch Hydroxylierung von Olefinen“ wird voraussichtlich im Herbst 1977 in den Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. VI, 1b, Thieme, Stuttgart, erscheinen.

[371/76]