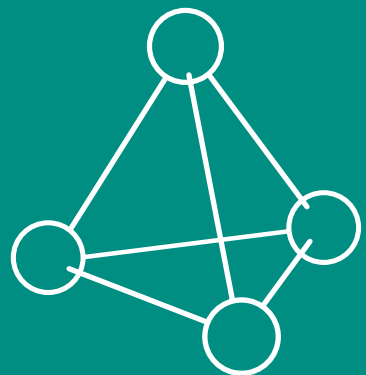


SUPPORTING MATERIAL



Forschen : Eine Fahrt ins Blaue

(Abschiedsvorlesung von Professor Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe,
gehalten am 30. 4. 70)

7.9.2021.
Günther Maier
hat aus seinem
Archiv diese
Abschiedsvor-
lesung seines
Doktorvaters
Rudolf Criegee
zur Verfügung
gestellt. Es ist
eine eigene kleine
Autobiographie,
der erste Absatz
könnte auch das
Motto dieser
Reihe „Lives
in Chemistry –
Lebenswerke in
der Chemie“ sein.

Ich danke Ihnen, Herr Dekan, daß Sie mir mit der Aufforderung zu einer Abschiedsvorlesung Gelegenheit gaben, eine Art wissenschaftlicher Selbstbiographie vorzutragen. Denn um eine solche soll es sich handeln. Ich werde dabei weniger darüber sprechen, was bei meinen Arbeiten herausgekommen ist, als wie die Resultate gewonnen wurden und wie sich ein Gebiet aus dem andern entwickelt hat. Die Antwort auf die Frage nach dem Wie ist schon im Thema vorweggenommen: Eine Fahrt ins Blaue. Man beginnt die Fahrt irgendwo, aber man weiß nicht, wohin man gefahren wird.

Es handelt sich nur um meine Reise und insofern ist das Thema subjektiv. Ich glaube allerdings, daß es mindestens in der Chemie, ganz besonders in der reinen, nicht angewandten Chemie, der typische Weg eines Forschers ist, wofür sich aus der Geschichte unsrer Wissenschaft viele Beispiele bringen ließen.

Ich bitte von vorneherein alle Nichtchemiker unter Ihnen um Entschuldigung dafür, daß für sie das meiste unverständlich sein wird. Alle andern mögen mir verzeihen, wenn ich die übliche akademische Redezeit etwas überschreiten werde. Ich werde mich aber bemühen, keinen Woodward-Vortrag von 5 Stunden Dauer zu halten.

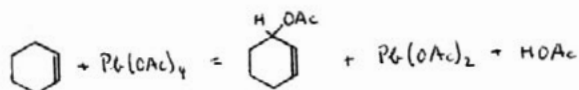
Wie ist es also gewesen? Mein Lehrer Otto Dimroth, bei dem ich in Würzburg über den Mechanismus der Kupplungsreaktion gearbeitet und 1925 promoviert hatte und bei dem ich noch ein weiteres Jahr als Liebig-Assistent geblieben war, empfahl mir für eine selbständige Arbeit ein Thema aus dem Naturstoffgebiet. Damals, 1927, war die Konstitution des Cholesterins trotz der bahnbrechenden Arbeiten von W i n d a u s noch nicht restlos geklärt. Da mir die Materie von 2 Kolloquiumsreferaten vertraut war, ich andererseits in meiner Dr. Arbeit Bleitetraacetat als dehydrierendes Agens kennengelernt hatte, plante ich, Cholesterin damit zu dehydrieren, um dabei vielleicht unter milderer Bedingungen als D i e l s zu bekannten aromatischen Verbindungen zu kommen.

Der Versuch schlug fehl. Es trat zwar eine Reaktion ein, aber eine Trennung des komplexen Gemisches ließ sich nicht durchführen, zumal die einzig aussichtsreiche

Methode, die Säulenchromatographie, noch nicht wiederentdeckt worden war. ¹⁾

Eine Gasentwicklung während der Oxydation veranlaßte mich jedoch, dieser Erscheinung an Hand einer Modellreaktion nachzugehen. Als Modell kamen Cyclohexanol und Cyclohexen in Frage. Letzteres reagierte mit Bleitetraacetat unter den gleichen Bedingungen, d.h. bei etwa 80°, wie Cholesterin und zeigte auch die gleiche Gasentwicklung. Es ergab sich aber, daß diese nur einer unbedeutenden Nebenreaktion - Zerfall des Bleitetraacetats unter Bildung vom Methan, Äthan und Kohlendioxid - entstammte. Das Hauptreaktionsprodukt, das sich hier unschwer durch Destillation erhalten ließ, war Cyclohexenyl-acetat. Es war also in einer durch die benachbarte Doppelbindung aktivierten CH₂-Gruppe ein H-Atom durch eine acetylierte OH-Gruppe ersetzt worden. Diese Acetoxylierung in der Allylstellung war neuartig und nur dadurch möglich, daß die OH-Gruppe in geschützter Form eingeführt worden war, so daß eine Weiteroxydation zu einer Ketogruppe nicht möglich war.

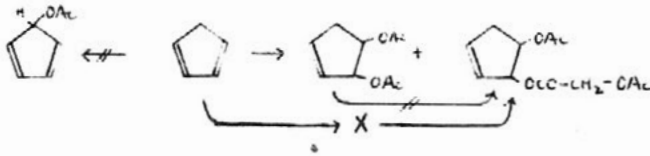
Präparativ befriedigte diese Reaktion allerdings nicht ganz, weil die Ausbeute meist nur bei 35 % lag.



Eine stärker, z.B. durch zwei Doppelbindungen aktivierte CH₂-Gruppe sollte bessere Resultate liefern. Daher wurde Cyclo-pentadien untersucht. Tatsächlich reagierte dieses mit Bleitetraacetat schon beim Raumtemperatur in stark exothermer Weise. Das erwartete Reaktionsprodukt, Acetoxy-cyclopentadien, hatte sich aber nicht gebildet. Statt dessen fand sich in geringer Menge ein Diacetoxy-cyclopenten - also das Produkt einer Anlagerung zweier Acetoxy-gruppen an eine der Doppelbindungen - und als Hauptprodukt ein höhersiedender Ester, der formal durch Weiteroxydation dieses Diacetats entstanden war.

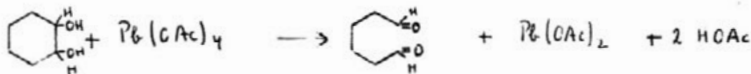
¹⁾ Die Konstitution des Cholesterins wurde bald darauf, vor allem durch die Arbeiten von H. Wieland, endgültig geklärt.

- 3 -

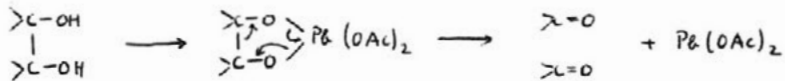


Das Ergebnis war außerordentlich merkwürdig: Es war ein H-Atom der CH₃-Gruppe der Essigsäure durch eine OAc-Gruppe ersetzt worden (d.h. Oxydation von Essigsäure zu Glykolsäure), obwohl Essigsäure selbst ebenso wie ihre Ester, selbst bei drastischen Bedingungen, gegenüber Bleitetraacetat beständig sind. Auch ließ sich das Diacetat mit Bleitetraacetat nicht zum Glykolsäureester weiteroxydieren, war also kein Zwischenprodukt zu diesem.

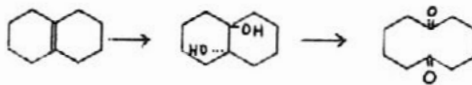
Auf der Suche nach dem wahren Zwischenprodukt "X" (es wurde viel später von dem amerikanischen Chemiker Brutcher als ein Dioxolenium-Kation erkannt) wurden die Versuchsbedingungen vielfältig variiert und in den Reaktionsprodukten die niederen Fraktionen auf Substanzen geprüft, die spontan und exotherm mit Bleitetraacetat reagierten. Schließlich wurde einmal eine solche Fraktion gefunden. Sie enthielt - wohl durch unbeabsichtigte Verseifung oder Umesterung obiger Ester entstanden - Cyclopenten-diol. Dieses Diol war natürlich nicht die Substanz "X" und hatte nichts mit der Bildung des Glykolsäureesters zu tun. Ihre leichte Oxydation mit Bleitetraacetat war aber wiederum erstaunlich und neuartig. Da auch das gesättigte Cyclopentandiol unter den gleichen Bedingungen oxydiert wurde, war die alpha-Diolgruppierung dafür verantwortlich und eine Inspektion aller in einer (noch von Emil Fischer stammenden) Institutssammlung vorhandenen Di- und Poly-hydroxylverbindungen zeigte rasch, daß es sich um eine allgemeine und spezifische Reaktion aller Verbindungen mit zwei benachbarten Hydroxygruppen handelte. Noch auffallender war die Richtung der Oxydation, zunächst bewiesen am Cyclohexandiol: Die einfache Bindung zwischen den beiden die OH-Gruppen tragenden C-Atomen war aufgespalten worden: Aus dem Cyclohexandiol war glatt Adipindialdehyd entstanden. So war - ich möchte sagen: in wenigen Stunden - die Glykolspaltung mit Bleitetraacetat gefunden worden.



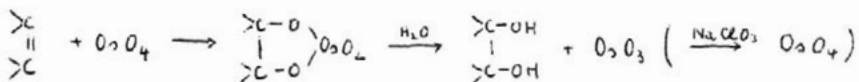
Das Auffinden der Glykolspaltung als einer allgemeinen, spezifischen, quantitativ unter mildesten Bedingungen verlaufenden Abbaureaktion zwang natürlich zum näheren Studium ihres Verlaufs. Beim Versuch zur quantitativen Bestimmung von Glykolen mit Bleitetraacetat zeigte sich bei verschiedenen Vertretern ein verschiedener Zeitbedarf. Darauf vorgenommene kinetische Messungen an vielen Dutzenden verschiedener Glykole ergaben einen Geschwindigkeitsbereich der Reaktion von mehr als 7 Zehnerpotenzen. Besonders auffallend waren die Geschwindigkeitsunterschiede zwischen stereoisomeren Diolen. So wurde cis-Cyclopentandiol 1000 mal schneller oxydiert als trans Cyclopentandiol. Das führte zur Annahme von cyclischen Blei(IV)-verbindungen als Zwischenprodukten:



W. H Ü c k e l machte mich darauf aufmerksam, daß nach diesem Mechanismus trans-9.10-Decalindiol nicht oxydiert werden dürfe, und schickte mir eine Probe dieser Substanz.



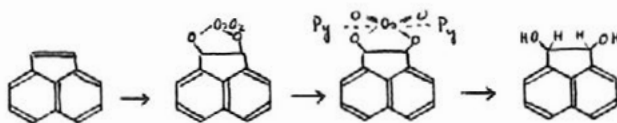
Um sicher zu sein, daß HÜCKEL seinem (aus $\Delta^{9,10}$ -Octalin mit CrO_3 gewonnenen) Produkt die richtige Konfiguration zuerteilt hatte, bedurften wir der noch unbekanntenen entsprechenden cis-Verbindung. Sie sollte aus dem Octalin durch eine cis-Hydroxylierung zugänglich zugänglich sein. Die hierfür bekannten Methoden - Permanganatoxydation nach Wagner und Oxydation mit Natriumchlorat bei Gegenwart von Osmiumtetroxid nach K.A. Hofmann - erwiesen sich als unbrauchbar, weil sie auf Wasser als Solvens angewiesen sind und Octalin wasserunlöslich ist.



In Verfolg einer Hypothese von Böseken über den Verlauf der $\text{NaClO}_3/\text{OsO}_4$ -Oxydation untersuchte ich die Einwirkung stöchiometrischer Mengen des (in organischen Solventien leicht löslichen) Osmiumtetroxids auf Olefine.

Wiederum leistete eine Chemikaliensammlung gute Dienste. Es zeigte sich, daß Acenaphthylen (z. B. im Gegensatz zu Cyclohexen) ein besonders schön kristallisiertes Addukt lieferte und sich für die Untersuchung der Hydrolyse zum cis-Diol eignete.

Diese wurde am besten unter gleichzeitiger Reduktion oder durch Umesterung mit Mannit durchgeführt und lieferte fast quantitative Ausbeuten. Die Schwerlöslichkeit des Acenaphthylen- OsO_4 -Adduktes in normalen Solventien führte zur Verwendung von Pyridin. Dieses reagierte aber mit dem Addukt unter Anlagerung zweier Pyridin-Moleküle. Dieser Befund führte dazu, die Additionen von OsO_4 an Olefine bei Gegenwart von Pyridin auszuführen, was nicht nur die Additionen ungemein beschleunigt, sondern zugleich in allen Fällen (also auch bei Cyclohexen) schön kristallisierte und beständige Addukte ergab. In dieser Form wird die cis-Hydroxylierung von Olefinen noch heute öfters durchgeführt.



Die Anwendung auf 9.10-Octalin führte zu dem gesuchten cis-Diol, das sich als verschieden von dem Hückel'schen Produkt erwies. Letzteres war also doch das trans-Diol. Dessen oxydative Spaltbarkeit durch Bleitetraacetat zeigt, daß außer dem diskutierten cyclischen Mechanismus noch ein acyclischer Mechanismus möglich ist oder daß unter dem Einfluß des Bleitetraacetats eine Umlagerung von cis- in trans-Decalindiol eingetreten ist. Die Frage ist noch heute offen. ²⁾

- 2) Weitere Untersuchungen über die Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Bleitetraacetat u. a. von Renate Simon, P. Dimroth und C. Weiß führten zur Erkennung von Bleitetraacetat als elektrophilem Reagenz, daß $\text{Pb}(\text{OAc})_3^+$ -Gruppen einzuführen vermag.

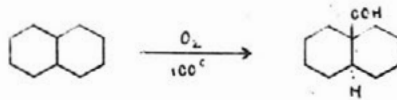
Die zu Beginn erwähnte Oxydation von Cyclohexen durch Bleitetraacetat schien insofern nicht voll reproduzierbar zu sein, als meist die Reaktion erst bei 80° , manchmal aber auch schon bei 20° einsetzte. Es zeigte sich, daß nicht frisch destilliertes Cyclohexen leichter reagierte. Die Veränderung des Cyclohexens beim Aufbewahren konnte nur einer Autoxydation entstammen. Es gelang leicht, das Autoxydationsprodukt als Peroxyd zu isolieren und identifizieren.

Überraschenderweise hatte es nicht den damals nach den Anschauungen von Engler allgemein angenommenen Bau mit einem peroxidischen Vierring, zustande gekommen durch Cycloaddition von olefinischer Doppelbindung mit dem O_2 -Molekül, sondern erwies sich als ein ungesättigtes Hydroperoxid:



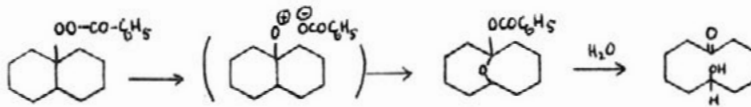
Genau wie mit Bleitetraacetat hatte eine Substitution in der Allylstellung stattgefunden, von der man heute weiß, daß sie durch eine Radikalkettenreaktion über Allylradikale hinweg stattfindet. Auch die meisten andern Olefine werden in gleicher Weise autoxydiert. So kam ich zum ersten Mal in Berührung mit den organischen Peroxiden, einer bis dahin noch wenig durchforschten Körperklasse. (Die unter Sauerstoffentwicklung verlaufende Oxydation von Hydroperoxiden wurde später von Bartlett in den USA aufgeklärt.)

Die zweite Berührung mit den organischen Peroxiden hatte einen äußeren Anlaß. Ende 1943 sollte ich die Herstellung von Äthylenoxid aus Äthylen und Sauerstoff an Silberkatalysatoren bei 150° verbessern. Da bei erhöhter Temperatur steigende Mengen Formaldehyd als unerwünschtes Oxydationsprodukt auftreten, kam es darauf an, die bei der exothermen Reaktion entstehende Wärme rasch abzuleiten. Ich dachte daher an die Durchführung der Reaktion nicht in der Gasphase, sondern in einer Flüssigkeit. Als solche schien ein hochsiedendes Paraffin geeignet und ich nahm das uns leicht zugängliche technische Decalin. Ein Vorversuch sollte zeigen, ob dies bei 150° gegen Sauerstoff beständig wäre. Es ergab sich, daß Decalin schon bei 100° schnell autoxydiert wird und die Aufarbeitung des Versuchsansatzes lieferte als Reaktionsprodukt ein schön kristallisiertes Peroxid, das sich als 9-Hydroperoxy-trans-decalin erwies:



Es war damals das erste wohldefinierte Autoxydationsprodukt eines gesättigten Kohlenwasserstoffs. Die Anwesenheit einer Doppelbindung im Kohlenwasserstoff erleichtert zwar den Angriff des Sauerstoffs, ist aber keine notwendige Voraussetzung für das Eintreten der Autoxydation.

Das leicht zugängliche und stabile Decalyl-hydroperoxyd lud zur näheren Untersuchung der Eigenschaften von Hydroperoxyden ein. Unter andern interessierte uns die Veresterung mit Carbonsäuren. Diese trat ebenso leicht wie bei Alkoholen ein und führte zu den damals noch unbekanntenen Perestern. Das so dargestellte Decalyl-perbenzoat konnte allerdings nur unter sehr milden Bedingungen erhalten werden. Bei etwas höherer Temperatur lagerte es sich unter Spaltung der 9.10-C-C-Bindung des Decalins in einen isomeren, nicht mehr peroxidischen Ester um:

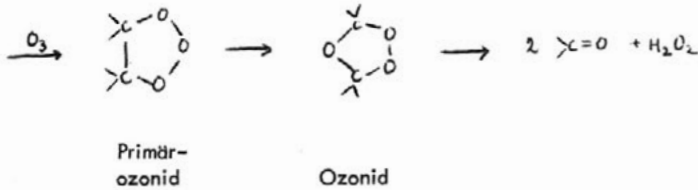


Der Mechanismus dieser Peroxidumlagerung wurde nach dem Krieg näher untersucht. Es ergab sich, daß es sich um eine ionische Umlagerung handelte, die mit der Hetrolyse der O-O-Bindung begann. Dem dabei entstehenden kationischen Sauerstoff kam die entscheidende Rolle zu, nicht nur bei dieser Umlagerung sondern auch, wie sich ergab, bei Oxydationen mit Persäuren, insbesondere der Baeyer-Villiger-Reaktion.³⁾

Im Zusammenhang mit der Glykolspaltung mit Bleitetraacetat und mit der C-C-Spaltung bei der Peroxidumlagerung interessierte uns die Ozonspaltung, die ja auch unter extrem

³⁾ Im Bereich der organischen Peroxide wurden vor allem auch die aus Ketonen und H_2O_2 entstehenden Keto-peroxide näher untersucht.

milden Bedingungen verläuft und zur Aufspaltung nicht nur der Doppelbindung sondern auch der darin enthaltenen Einfachbindung führt. Für deren Mechanismus kam nach Arbeiten älterer Autoren etwa folgender Weg in Frage:

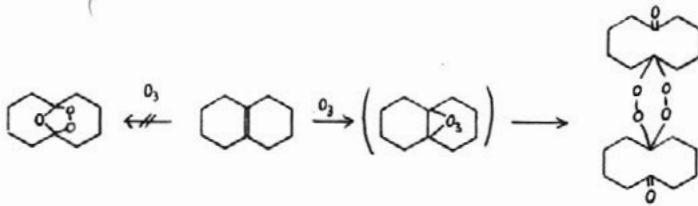


Dabei waren die Primärozonide unbekannte, hypothetische Zwischenprodukte und die wahren Ozonide schlecht definierte und nur selten rein isolierte Verbindungen. Über den Weg von den Primärozoniden zu den Ozoniden bestanden keine begründeten Vorstellungen.

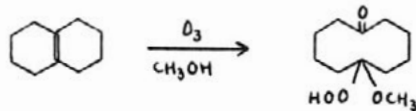
Auf einer Diskussion nach meinem ersten Nachkriegsvortrag in Tübingen 1947⁴⁾ machte mich Herr B u t e n a n d t auf das schön kristallisierte und sehr stabile von H u c k e l dargestellte Ozonid des $\Delta^{9,10}$ -Octalins aufmerksam. An diesem begann ich bald die Untersuchung. Am Modell kann man kein wahres Ozonid des Octalins aufbauen; es erschien mir daher möglich, daß die Substanz von Hückel vielleicht ein Primärozonid sei. Ein solches sollte bei der Reduktion cis-9.10-Decalin-diol ergeben. Wegen der Schwerlöslichkeit wurde die Substanz in warmem Pyridin gelöst und mit Hydroxylaminhydrochlorid zu reduzieren versucht. Die beim Erkalten sich abscheidenden Kristalle wurden zunächst für unverändertes "Ozonid" gehalten, erwiesen dann aber als ein Dioxim. Hydroxylamin hatte also nicht reduzierend gewirkt, sondern mit vorhandener Ketogruppe reagiert. Dieser Befund, zusammen mit weiteren führte für das "Ozonid" zur Formel eines dimeren Diketoperoxids:⁵⁾

4) zudem ich "schwarz" über die Grenze zwischen amerikanischer und französischer Besatzungszone reisen mußte.

5) Es gab damals weder IR- noch NMR-Geräte. Die Konstitutionsermittlungen bedienten sich fast ausschließlich chemischer Methoden.

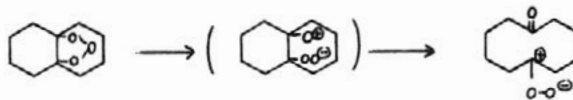


Um nun doch das Primärozonid nachzuweisen, sollte Herr **W e n n e r** die Ozonisierung des Octalins bei -78° vornehmen und das entstehende Produkt bei der gleichen Temperatur zum Diol reduzieren. Als Reduktionsmethode wurde die katalytische Hydrierung vorgesehen und als Lösungsmittel dafür Methanol. Das Ergebnis war ein Methoxy-hydroperoxid des Cyclodecan-dions:



Es war also wieder keine Reduktion eingetreten, dafür hatte das Methanol mit in die Reaktion eingegriffen.

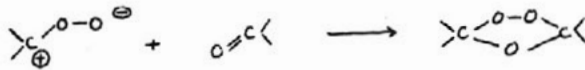
Ein gemeinsames Zwischenprodukt zu den beiden verschiedenartigen Reaktionsprodukten konnte nur ein peroxidisches Zwitterion sein, das aus dem Primärozonid durch einen 1.3-dipolaren Zerfall entstanden war. ⁶⁾



Das Konzept von dem peroxidischen Zwitterion als entscheidendes Zwischenprodukt bei allen Ozonisierungen hat sich in den folgenden Jahren, vor allem durch die Arbeiten von Herrn **L o h a u s**, Herrn **Z i n k e** und Fräulein **B l u s t** voll bestätigt. Insbesondere kann es die Bildung der wahren Ozonide mit einer dipolaren Addition des Zwitterions

6) Ein wahres Primärozonid konnte erst Jahre später von Herrn **S c h r ö d e r** beim *trans*-Di-*tert.*-butyl-äthylen gefunden werden. Inzwischen ist es in vielen andern Fällen nachgewiesen worden.

an Aldehyde oder Ketone erklären. Trotz gewisser Zweifel, die neuerdings eine amerikanische Gruppe dagegen erhebt, scheint die damals aufgestellte Theorie den Tatsachen am besten zu entsprechen.



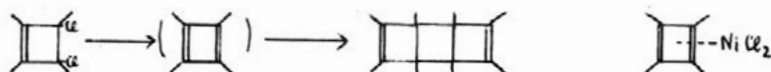
Auch das letzte große Arbeitsgebiet, dem wir uns vor 14 Jahren zuwandten, nämlich das der kleinen Ringe, verdankt seine Entstehung dem Bleitetraacetat. Ich erwähnte schon den großen Unterschied in der Geschwindigkeit der Oxydation cis, trans-isomerer Glykole mit Bleitetraacetat. Die Größe des Unterschiedes ist aber wiederum eine Funktion der Größe des in den Glykolen vorhandenen Ringes: Beim 6-Ring beträgt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten etwa 20, beim 5-Ring dagegen etwa 1000. Herr H ö r a u f sollte die Verhältnisse bei den 4-Ring-glykolen untersuchen. Als Methode zur Herstellung dieser noch unbekanntten Verbindungen wählte er die Verseifung und Hydrierung eines von R e p p e hergestellten Cyclobutendiol-diacetats. Es ergab sich, daß die dieser Verbindung zugeschriebene Konstitution nicht richtig war, daß es sich vielmehr um ein 1.4-Diacetoxy-butadien handelte. Bei der Herstellung der Reppe'schen Verbindung war die letzte Stufe eine Pyrolyse und bei dieser war offenbar eine Valenzisomerisierung eines Cyclobutens in ein Butadien eingetreten:



Ebenso erwies sich ein angebliches Dichlor-cyclobuten als ein 1.4-Dichlor-butadien.

Zur Erhärtung des von uns geführten Konstitutionsbeweises war das wahre Dichlor-cyclobuten erwünscht. (N e n i t z e s c u hat es Jahre später synthetisiert.) Als wir die Synthese dieser Verbindung beginnen wollten, erschien die Arbeit des russischen Chemikers

Smirnow - Samkow Über eine Einstufensynthese des Tetramethyl-dichlor-cyclobutens. Diese Verbindung schien uns nun eine ideale Ausgangssubstanz zu sein, um ein Cyclobutadien herzustellen. Cyclobutadien, das nächst niedere Analogon des Benzols, war schon vor dem ersten Weltkrieg von Willstätter vergeblich herzustellen versucht worden. Herr Louis sollte nun die Substanz von Smirnow-Samkow zu Tetramethyl-cyclobutadien enthalogenieren. Nach sehr vielen vergeblichen Versuchen gelang ihm schließlich die Enthalogenerung mit Lithiumamalgam. Das Produkt war aber nicht das gesuchte Tetramethyl-cyclobutadien sondern ein tricyclisches Dimeres:



Zahlreiche weitere Mitarbeiter versuchten, auf andere Weise zum Cyclobutadien zu kommen oder wenigstens seine Existenz nachzuweisen. Am nächsten kam ihm Herr Schröder, der den Nickelchlorid-Komplex des Tetramethylcyclobutadiens als ersten Vertreter solcher Metallkomplexe zu isolieren vermochte, aber ein wirklicher Nachweis des Cyclobutadiens gelang erst ganz neuerdings Herrn Maier auf ganz andern Wege in einer unabhängigen, selbständigen Untersuchung.

Ich erwähnte die thermische Valenzisomerisierung von Cyclobutenen zu Butadien-Derivaten. Schon früh hatte Herr Vogel selbständig ein Beispiel für den stereospezifischen Verlauf dieser Umlagerung (nämlich an einem Dicarbonsäureester) gefunden; Das cis-Derivat des Cyclobutens ergab das cis-, trans-Derivat des Butadiens; ein weiteres Beispiel brachte später Herr Noll bei. Immer erfolgt - wie man es heute nennt - Konrotation der Substituenten:



Ein beabsichtigter Vortrag in den USA führte zu weiteren systematischen Arbeiten über die Valenzisomerisierungen von Cyclobutenen, insbesondere zu kinetischen Messungen, an denen

auch Herr Seebach maßgebend beteiligt war. Dabei wurden vor allem auch Cyclobutene mit angegliederten Ringen untersucht, bei denen – wenn diese Ringe nicht zu groß sind – keine Konrotation möglich ist. In der Tat wurden solche Bicyclen erst – nach einem andern Mechanismus – bei viel höheren Temperaturen pyrolysiert.⁷⁾

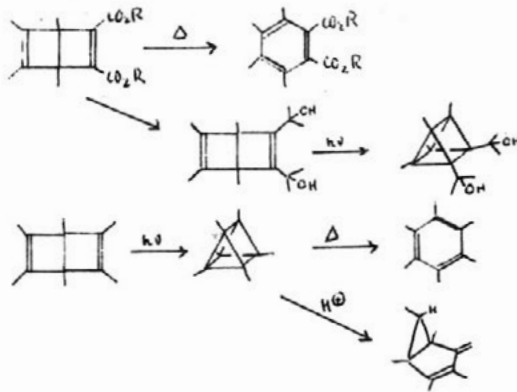
Im Zusammenhang mit der Synthese solcher Bicyclen fand Herr Zanker einen Weg zu Derivaten des sogenannten Dewarbenzols. Im Tetramethyl-Dewar-phthalsäureester wurde zum erstenmal ein Dewarbenzolderivat in Grammengen zugänglich. Die Valenz-Isomerisierung zum Phthalsäureester bedurfte relativ energischer Bedingungen. Weit in den Schatten gestellt wurde allerdings die Zanker'sche Synthese von der Synthese des Hexamethyl-Dewarbenzols im 100 kg-Maßstab durch Schäfer in HÜls.

Vom Dewarbenzol zum Prisman ist gedanklich nur ein kleiner Schritt. Herr Askani konnte einen solchen Ringschluß photochemisch an einem Abkömmling des Dewar-phthalsäureesters erreichen und Herrn Grüner gelang gleichzeitig mit Herrn Schäfer in HÜls und der Gruppe Lemal in den USA die Herstellung des hochexplosiven Hexamethyl-prismans.⁸⁾

Schließlich führten Versuche zur Valenzisomerisierung dieses Prismans zur Entdeckung der säurekatalytischen Umwandlung in Homofulvenderivate.

7) Diese Untersuchungen gingen der glänzenden Interpretation durch Woodward und Hoffmann voraus.

8) Im Prisman sind 2 Drei- und 3 Vierringe miteinander kondensiert. 10 Jahre vorher war die glatte Synthese des Bicyclo[2.1.0]pentans, d.h. eines Kohlenwasserstoffs, in dem ein Dreiring und ein Vierring miteinander kondensiert sind, durch Fräulein Rimmelin eine kleine Sensation.



So ist es also gewesen. Es war eine weite Fahrt vom Cholesterin bis zum Hexamethylprisman. Rückblickend auf die Fahrt lassen sich einige allgemeine Bemerkungen treffen:

1. Die Fahrt als ganzes war nicht geplant. Wissenschaftsplanung ist ein sehr aktuelles Schlagwort. Für den Bereich der Grundlagenforschung sollte man sie aber nicht übertreiben. Was kann man denn planen? Doch nur grundsätzlich Bekanntes oder Kombinationen oder Extrapolationen von Bekanntem. Kolumbus konnte die Entdeckung von Amerika, Galvani die der Elektrizität, Röntgen die der nach ihm benannten Strahlen und Otto Hahn den Atomzerfall nicht planen. Was im großen gilt, gilt auch im kleinen. Das grundsätzlich Neue kann nicht geplant werden; Es fällt einem in den Schoß.

2. Wenn die Weichenstellung auch nicht geplant war, so war sie doch andererseits auch nicht das Ergebnis bloßen Zufalls. Vielmehr ergab sie sich mit einer gewissen Notwendigkeit aus den Anfängen. Man findet etwas Ungewöhnliches, man macht zur Erklärung eine Arbeitshypothese, prüft diese an neuen Experimenten, die vielleicht wieder etwas Unerwartetes ergeben oder neue Methoden oder neuartige Substanzen, mit denen man alte oder neue Probleme angehen kann. Der Weg ist mehr oder weniger zwangsläufig und läßt wenig Spielraum für individuelle Entscheidungen.

Voraussetzung für Erfolge scheint mir allerdings die Freiheit des Forschers zu sein.

Smirnow-Samkow war sicher kein schlechter Chemiker und hätte aus seinem Dichlor-tetramethyl-cyclobuten auch alles das entwickeln können, was bei uns in Karlsruhe daraus wurde.

Vermutlich gab man ihm aber nicht die Gelegenheit zur intensiven, zweckfreien Forschung.

3. Ich halte es für ungemein wichtig, viel und – natürlich – sorgfältig zu experimentieren. Ich erinnere an einen Ausspruch Adolf von Baeyers, den Willstätter in seinen Erinnerungen bringt. Ein auswärtiger Kollege äußert zu Baeyer: Ja, Herr Baeyer, Sie haben eben immer Glück. Nein, sagte Baeyer, ich habe nicht mehr Glück als andere, ich mache nur mehr Versuche als andere.

Fortschritte in der Chemie kommen nämlich ebensohäufig durch Beobachtungen wie durch Theorien zu Stande. Ich kann es daher nur mit einem gewissen Bedauern sehen, wie in der Ausbildung unserer Chemiestudenten die Schulung im Experimentieren und im Beobachten immer mehr hinter der Ausbildung in der Theorie zurücktritt. Das Quantitative und Berechenbare ist sicher wichtig. Aber der Tag, an dem alles berechenbar ist, wird der Todestag der Chemie – und nicht nur der Chemie – sein.

Es wäre naheliegend und verzeihlich, mit einer gewissen Wehmut auf die vergangenen Jahrzehnte zurückzublicken. Ich tue das nicht, sondern denke mit Freude und Dankbarkeit zurück. Der Dank richtet sich zunächst an ein gütiges Geschick, das mich bei guter Gesundheit und nahezu unversehrt durch russische Minen⁹⁾ und amerikanische Bomben¹⁰⁾ meine Fahrt bis zu Ende erleben ließ. Er gilt meinem Elternhaus, dessen harmonische Atmosphäre mir eine positive und optimistische Einstellung zum Leben mitgab. Dankbar bin ich meiner Familie, die es ohne Murren ertrug, daß ich meine Zeit und mein Interesse zwischen ihr und meiner Wissenschaft geteilt habe, und nicht immer im Verhältnis 1 : 1. Voll Dank denke ich an meine Lehrer, vor allem Professor Otto Dimroth. Doch auch Hans M e r w e i n , der nicht mein Lehrer war, in dessen Institut ich aber 5 Jahre als Oberassistent arbeiten durfte, hat mir dank seiner faszinierenden Persönlichkeit viel mitgegeben.

⁹⁾ 1942 wurde ich bei Woronesch durch eine russische Mine verwundet.

¹⁰⁾ 1944 gab es einen Volltreffer auf das Architekturgebäude, in dessen Luftschutzkeller wir Schutz gesucht hatten. Das Gewölbe hielt die Trümmer der schweren Neubarockfassade aus.

Viel schulde ich auch meinen Karlsruher Kollegen aus den 33 Jahren meiner Tätigkeit an der Fridericiana. Stellvertretend möchte ich Sie, Herrn S c h o l d e r , mit dem ich mehr als ein Vierteljahrhundert unter diesem Dach gelehrt und geforscht habe, und Sie Herrn H a s s e , der mir 32 Jahre lang treu in guten, schlechten und ganz schlechten Zeiten zur Seite gestanden hat, nennen. Aber auch an die Zusammenarbeit in der alten Fakultät denke ich mit aufrichtiger Freude zurück. Unsere Sitzungen waren ein Muster an Demokratie – natürlich in dem damaligen, nicht umstrittenen Rahmen des engeren Lehrkörpers. Es galten nur sachliche Argumente, selten wurde abgestimmt, die Minderheit wurde überzeugt und niemals majorisiert.

Besonders aber muß ich meiner Reisebegleiter im engeren Sinne, meiner – wie ich zusammengezählt habe – 178 wissenschaftlichen Mitarbeiter gedenken. Sicher, jeder von ihnen war nur eine Strecke des Weges dabei und ich konnte nur einige Namen stellvertretend nennen. Aber ohne ihren Fleiß, ihr Geschick, ihre Geduld, ihre Standfestigkeit bei Rückschlägen, ohne die von ihnen ausgegangenen Impulse, ohne das Übertragen des "Know how" von einer Doktorandengeneration auf die andere, wären die Ergebnisse, mindestens der letzten 25 Jahre nicht denkbar gewesen. Wir haben mit Enthusiasmus zusammengearbeitet und ich glaube, daß weder ein Doktorand noch ein Assistent die Zeit der Zusammenarbeit als Fron empfunden hat, wie dies heute für wissenschaftliche Mitarbeiter als die Regel hingestellt wird. Ich freue mich, daß die meisten eine angesehene Stellung in der Industrie und eine Reihe auch im akademischen Bereich einnehmen.

Ich hätte also guten Grund, auf meine früheren Mitarbeiter stolz zu sein. Stolz ist man auf ein Verdienst. Daß es damit nicht so weit her ist, haben Sie, Herr M u s s o , mir vor einiger Zeit deutlich gemacht. Sie sagten mir bei einem Gespräch über einen meiner früheren Mitarbeiter: "Der ist s o gut, da kann einfach niemand etwas dran verderben." Ich hoffe, daß ich auch bei den übrigen 177, bei denen es also vielleicht möglich gewesen wäre, nichts verdorben habe. In der Tat habe ich, wie ich glaube, allen viel Freiheit und die Möglichkeit zu eigener Entwicklung gelassen. Ihre Erfolge sind also kein Grund zum Stolz, sondern wiederum zur Freude.

