

Rudolf Criegee

23. 5. 1902 – 7. 11. 1975

Der einer Juristenfamilie entstammende Rudolf Criegee wurde in Düsseldorf geboren und studierte Chemie an den Universitäten Tübingen, Greifswald und Würzburg. Der Dreiundzwanzigjährige promovierte in Würzburg mit einer unter Anleitung von Otto Dimroth ausgeführten Arbeit über Acridiniumsalze (1925). Im Anschluß an die Habilitation (1930) nahm Criegee 1932 eine

Einladung Hans Meerweins an, als Oberassistent nach Marburg zu kommen. Im Jahre 1937 folgte er einem Ruf auf das Extraordinariat für Organische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe, das 1947 in einen ordentlichen Lehrstuhl umgewandelt wurde. Dem nach dem Krieg wiederaufgebauten Karlsruher Institut hielt Criegee die Treue und lehnte Rufe nach Kiel, Marburg und Bonn ab.

Schon die Habilitationsschrift Criegees brachte mit der Einführung des Bleitetraacetats als selektiven Oxidationsmittels einen „Treffer“, der Criegees Namen bekannt machte. Die Glykospaltung fehlt in keinem Handbuch organisch-chemischer Arbeitsmethoden. Aber auch die Olefin-Acetoxylierung in Allylstellung und andere spezifische Leistungen des Bleitetraacetats, die in jüngster Zeit Bedeutung erlangten, findet man in der erwähnten Habilitationsschrift.

Um Alkene in cis-Diole überzuführen und der Spaltung mit Bleitetraacetat zugänglich zu machen, suchte Criegee nach einem spezifischen Oxidans, das er im Osmiumtetroxid entdeckte; der cyclische Osmiumsäureester ist Zwischenstufe. Auch diese Methode fand – vor allem in der Naturstoffchemie – weite Verbreitung.

Mit glänzender Experimentiertechnik trug Criegee zur Klärung der wissenschaftlich wie industriell gleichermaßen bedeutsamen Autoxidation der Kohlenwasserstoffe bei. Mit der Reinisolierung des Cyclohexen-3-yl-hydroperoxids zeigte er, daß das Sauerstoffmolekül Olefine nicht an der Doppelbindung, sondern in der Allylstellung angreift. Selbst gesättigte Kohlenwasserstoffe können der Autoxidation unterliegen. In Gegenwart geeigneter Katalysatoren wurde Dekalin in das kristalline 9-Hydroperoxid übergeführt. Die Acylierung solcher Hydroperoxide erschloß die neue Verbindungsklasse der Perester. Das Dekalyl-perbenzoat erlitt beim Erhitzen eine interessante Umlagerung, die mit Criegees Namen verbunden ist. Auch die dimeren und trimeren Ketonperoxide, die aus Ketonen mit Wasserstoffperoxid entstehen, wurden strukturell einwandfrei geklärt.

Organische Perverbindungen gelten als notorisch explosiv; ihre systematische Bearbeitung erforderte zweifellos Mut. Manche Vertreter erwiesen sich für eine Vakuumdestillation oder -subli-

mation als ausreichend stabil. Andere explodierten schon bei unsanfter Berührung mit großer Brisanz.

Die Handschrift des Meisters verriet sich in der mechanistischen Klärung der Ozonisierung von Olefinen. 1949 erkannte Criegee, daß der primären Ozonaddition an die CC-Doppelbindung eine Dissoziation in Carbonylverbindung und ein Carbonyloxid folgt, die sich erneut, aber in umgekehrter Additionsrichtung, zum isolierbaren Ozonid zusammenschließen. Alle drei Reaktionsschritte wurden später als 1,3-Dipolare Cycloadditionen bzw. -reversionen angesprochen. Das Carbonyloxid ließ sich mit Methanol als Methoxyhydroperoxid abfangen. Erst 1960 gelang bei  $-75^{\circ}\text{C}$  die Isolierung des ersten kristallinen Primärozonids, in welchem noch die drei Sauerstoffatome des Ozons miteinander verbunden sind. Mit brillanten Experimenten vermochte Criegee im letzten Jahrzehnt kritische Einwände amerikanischer Arbeitsgruppen gegen seinen Ozonolyse-Mechanismus zu entkräften. Noch in seinen letzten Lebensmonaten schrieb er eine klärende Übersicht dieser neueren Entwicklung.

Unlösbar ist Criegees Name auch mit der Chemie der kleinen Kohlenstoffringe verknüpft. Schon seit Richard Willstätters Zeiten berichtet die Literatur von vergeblichen Bemühungen, Cyclobutadien, dieses niedere Vinyloge des Benzols, zu synthetisieren. Anstelle des Tetramethylcyclobutadiens – daß dieses als Zwischenstufe auftrat, kann heute als sicher gelten – isolierte Criegee 1957 dessen Dimeres, ein Oktamethyl-tricyclooctadien. Die Darstellung eines kristallinen Nickelbromid-Komplexes des Tetramethylcyclobutadiens bot einen weiteren Meilenstein auf dem Wege. Das Tetrachlorcyclobutadien ließ sich in situ über Diels-Alder-Reaktion mit Cyclopentadien abfangen. Heute kennt man auch das Cyclobutadien selbst; es kann nur in der Matrix bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs oder flüssigen Heliums nachgewiesen werden.

Im Jahre 1959 berichtete Criegee von der thermischen Ringöffnung cis-trans-isomerer Tetramethylcyclobutene zu stereoisomeren 3,4-Dimethylhexa-2,4-dienen. Den dabei beobachteten sterischen Ablauf nennt man heute Conrotation. Criegees Versuche bieten frühe Beispiele für das 1965 von Woodward und Hoffmann erkannte Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsym-

metrie. An polycyclischen Modellen konnte Criegee den energetischen Vorzug der Conrotation vor der Disrotation bei der elektrocyclischen Ringöffnung von Cyclobutenen abschätzen.

Daß ein Wissenschaftler kurz vor seiner Emeritierung noch ein neues Arbeitsgebiet aufgreift und anschließend mit großer Aktivität weiterverfolgt, ist wohl etwas Ungewöhnliches. Diese Aktivität galt dem Dewar-Benzol. Bei der Bestrahlung des Hexamethyl-Derivats gelang Criegee die intramolekulare Cycloaddition zum Hexamethylprisman. Hexamethyl-Dewar-Benzol und -prisman gehen eine interessante säurekatalysierte Umlagerung zu Pentamethyl-homofulven ein. Ein neuer Zugang zu halogenierten Dewar-Benzolen wurde eröffnet und deren Übergang in Benzol-derivate studiert.

Rudolf Criegee hat mehr als 170 Schüler bei der wissenschaftlichen Arbeit angeleitet; viele seiner ehemaligen Mitarbeiter bekleiden heute selbst akademische Positionen. Criegee gehört wohl zu den wenigen Chemikern, die über die Betreuung des Arbeitskreises hinaus noch bis ins hohe Alter – nach der Emeritierung sogar verstärkt – selbst am Labortisch experimentierten. Noch im Jahre 1975 erschien in den Chemischen Berichten, deren Herausgeber Criegee von 1954 bis 1971 war, eine Experimentalstudie, die allein Criegees Namen trägt.

Criegees wissenschaftliche Ernte ist in 130 Publikationen niedergelegt, deren Abfassung in Präzision und Kürze beispielhaft ist. Zuweilen vermißt der Leser Angaben darüber, wie der Autor zum Problem und dem Weg zur Lösung gelangte. Die Publikationen als „Erfolgsberichte“ vermitteln den Eindruck eines vom Glück gesegneten Autors. Schon Goethe philosophierte darüber, „wie sich Verdienst und Glück verketteten“. Bei Criegee waren Fleiß, Phantasiebegabung und eine brillante Experimentierkunst die Garanten des „Glücks“.

Wer Rudolf Criegee kannte, war von seiner Bescheidenheit und Sachlichkeit ebenso angetan wie von der Breite seiner Interessen. Der Forscher und glänzende akademische Lehrer fand Rückhalt in einem harmonischen Familienleben. Auch wenn man von einer schweren Verwundung im zweiten Weltkrieg absieht, blieb Criegee Schweres auf der persönlichen Ebene allerdings nicht erspart.

Criegees Leistung fand die verdiente äußere Anerkennung. Er war Mitglied der Heidelberger Akademie der Wissenschaften (1955), der New York Academy of Sciences (1966) und der Leopoldina (1968); 1960 erhielt er die Emil Fischer-Medaille der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Die Ehrendoktorwürde wurde ihm von den Universitäten Gießen (1967) und München (1972) verliehen. Der Bayerischen Akademie der Wissenschaften gehörte Rudolf Criegee seit 1962 als korrespondierendes Mitglied an.

Der Referent möchte seiner persönlichen Verehrung und Bewunderung für den Wissenschaftler, der den deutschen Beitrag zur Organischen Chemie der letzten 40 Jahre entscheidend mitbestimmt hat, Ausdruck geben.

Rolf Huisgen