

Costin D. Nenitzescu

15. 7. 1902–28. 7. 1970

I.

Länder mit hochentwickelter Wissenschaft bieten begabten Jüngern nicht nur reiche Anregung, sondern auch gute Arbeitsbedingungen und die Chance raschen Aufstiegs im akademischen Leben. Wie ungleich mühevoller ist es dagegen selbst in einem aufgeschlossenen Lande, Motor der Entwicklung zu sein und mit bedeutenden Leistungen internationales Niveau zu erreichen! Die Bedeutung der Tradition auch für die explosiv wachsenden Naturwissenschaften läßt sich am besten dort studieren, wo diese Tradition nicht voll wirksam ist.

Costin D. Nenitzescu gehört wie sein akademischer Lehrer Hans Fischer zu den großen Baumeistern der Organischen Chemie. Seiner Tätigkeit als Lehrer verdankt die Chemie in Rumänien entscheidende Förderung. 1928 schrieb der erst 26jährige das erste Lehrbuch der Organischen Chemie in rumänischer Sprache; 1968 erschien die 6. Auflage des zweibändigen modernen Werks, das auch ins Russische und Polnische übertragen wurde. Um den jungen Studenten bessere Startbedingungen zu geben, verfaßte er mehrere Lehrbücher für den Unterricht an höheren Schulen.

Unter Nenitzescus Ägide erfuhr das Chemische Laboratorium der Technischen Hochschule in Bukarest eine räumliche Erweiterung, wurde in Bukarest ein „Zentrum der Organischen Chemie“ gegründet, das 1968 ein neues Institutsgebäude erhielt. Als Hochschullehrer zog Nenitzescu zahlreiche junge Wissenschaftler an, die inzwischen selbst akademische Positionen bekleiden.

Nenitzescu wußte um die eminente praktische Bedeutung organisch-chemischer Forschung und hat viel zur chemischen Industrie Rumäniens beigetragen. Er entwickelte Methoden zur Synthese von Arzneimitteln und Pesticiden. Eine auf Nenitzescu zurückgehende Variante der Ziegler-Polymerisation des Äthylens wird von der rumänischen Industrie praktiziert.

II.

Obwohl einer Juristenfamilie entstammend, zeigte der 1902 in Bukarest geborene Costin D. Nenitzescu schon früh naturwissenschaftliche Neigungen. Seine erste Publikation schrieb der 14jährige für eine populärwissenschaftliche Zeitschrift. 1920/21 studierte Nenitzescu Chemie an der ETH Zürich bei P. Debye und H. Staudinger. 1922 wechselte er zur TH München über, wo er 1925 mit einem „Beitrag zum Aufbau der sauren Spaltprodukte des Blutfarbstoffs“ bei Hans Fischer, dem seine Verehrung gehörte, promovierte. Der erst 23jährige Nenitzescu wurde Assistenzprofessor an der Universität Bukarest; von 1928 bis 1935 war er dort als Dozent tätig. 1935 erhielt er einen Ruf auf die Professur für Organische Chemie am Polytechnischen Institut in Bukarest; diese Professur hatte er bis zum Lebensende inne. Von 1949–1970 war er darüberhinaus Direktor des Forschungszentrums für Organische Chemie in Bukarest.

Diese dürren äußeren Lebensdaten lassen kaum ahnen, welches Ausmaß an Willenskraft erforderlich war, um die Arbeitsbedingungen für Forschung und Lehre ständig zu verbessern, neue Laboratorien einzurichten sowie Material und Literatur zu beschaffen. Schon früh unterstützte ihn in dieser organisatorischen Arbeit Dr. Ecaterina Ciorănescu, die seine Frau und Lebensgefährtin wurde. Neben vielen gemeinsamen Arbeiten führte sie stets auch eigene Untersuchungen durch, vor allem auf dem Gebiet der Arzneimittel-Synthese. Nach Nenitzescus Tod wurde seine

Frau als Nachfolgerin auf den Lehrstuhl für Organische Chemie berufen.

Der weltweite wissenschaftliche Ruf Nenitzescus äußerte sich in zahlreichen Ehrungen. 1955 wurde er Mitglied der Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien und Präsident der Chemischen Abteilung. Er war auswärtiges bzw. korrespondierendes Mitglied der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina (1963), der Deutschen Akademie der Wissenschaften in Berlin (1964), der Bayerischen Akademie der Wissenschaften (1965), der Russischen (1966), Sächsischen (1966), Tschechoslowakischen (1967), Polnischen (1967) und Ungarischen Akademie der Wissenschaften (1970). 1949 und 1951 erhielt Nenitzescu den rumänischen Staatspreis 1. Klasse. Die Verleihung der schon angekündigten August-Wilhelm-von-Hofmann-Denk Münze der Gesellschaft Deutscher Chemiker im September 1970 hat er nicht mehr erlebt.

Nenitzescus wissenschaftliche Tätigkeit fand ein Gegengewicht in einem wachen Interesse für moderne Literatur und Archäologie, bildende Kunst und Musik. Die Ferien verbrachte er in seinem Landhaus am Fuß der Bucegi-Berge. In der Kombination von Schreibtischarbeit mit Bergsteigen und ausgedehnten Wanderungen fand er Erholung. Es war in diesem Feriendomizil, wo ihn im Juli 1970 der Herztod ereilte.

Der Autor dieser Zeilen hatte mehrfach das Glück persönlicher Begegnungen mit Costin Nenitzescu, zuletzt im Juli 1966 in München anlässlich einer Reihe von Gastvorlesungen. Die warmherzige Persönlichkeit des rumänischen Gelehrten erwarb sich rasch Sympathien. Die Vielseitigkeit seiner wissenschaftlichen Interessen machten ihn zum anregenden und geschätzten Diskussionspartner.

III.

Phantasiebegabung und geistige Selbständigkeit führten schon früh zur Entwicklung eigener Forschungsgebiete. Schon der 22jährige Doktorand fand gewissermaßen nebenbei eine neue *Indolsynthese*, die als Namensreaktion in die Literatur einging: Die Reduktion des ω .o-Dinitrostyrols. 1958 kehrte Nenitzescu noch einmal zur Synthese dieses Heterocyclus zurück; mit dem

Schema Chinon + β -Amino-crotonsäureester eröffnete er neue Wege zur Indolylessigsäure, zum Tryptamin und Serotonin.

Der Zufall – besser sollte man von kluger Beobachtung sprechen – stieß 1930 ein Tor auf: Bei der Friedel-Crafts-Acetylierung einer benzolreichen Fraktion rumänischen Erdöls isolierte Nenitzescu neben Acetophenon noch gesättigte Ketone. Bald fand er, daß *feuchtes Aluminiumchlorid* als Katalysator Cyclohexan in ein Gleichgewichtsgemisch aus 75% des 6gliedrigen Cycloalkans mit 25% Methyl-cyclopentan überführte. Erst 1945 wagte Nenitzescu die Interpretation mit einer *intermolekularen Hydridverschiebungs-Kette*, die von einer aus AlCl_3 und Wasser vermutlich gebildeten starken Brönstedt-Säure induziert wird. Unabhängig hatte 1944 P. D. Bartlett in den USA mit Schwefelsäure solche Hydridverschiebungen katalysiert.

Die Einwirkung acylierender Agentien auf Cyclohexan ergab 2-Acetyl-1-methyl-cyclopentan oder -cyclopenten, je nachdem ob wasserfreies oder wasserhaltiges Aluminiumchlorid verwendet wurde. Auch hier waren Carbonium-ionen die entscheidenden Zwischenstufen. Bei der Umsetzung von Isobuten mit 2 Mol Acetylchlorid und AlCl_3 gelangte Nenitzescu zum 2.4.6-Trimethyl-pyrylium-tetrachloroaluminat; dieser elegante Zugang zu *Pyryliumsalzen* erwies sich als verallgemeinerbar.

Die Chemie der mit AlCl_3 erzeugten Carbonium-ionen hielt weitere Überraschungen bereit. Tertiäre Carbonium-ionen traten mit Kohlenoxid zu Acyl-kationen zusammen, die zu einer Fülle weiterer Umsetzungen befähigt waren. Die verblüffende Bildung von 9.10-Diäthyl-anthracen und Propylbenzol aus Allylchlorid, Benzol und AlCl_3 ist das Ergebnis einer mehrstufigen Carbonium-Ionenkettenreaktion. Nenitzescu klärte die komplizierten Verhältnisse bei der *Friedel-Crafts-Alkylierung von Aromaten*; er lehrte, die Isomerisierungen im Alkylchlorid von den nachträglich auf der Stufe des Alkylbenzols erfolgenden Umlagerungen zu unterscheiden. Die Alkylierung selbst ist kinetisch determiniert. In einer Reihe von H-, Phenyl- und Methyl-Verschiebungen geht z. B. tert.-Amylbenzol in das thermodynamisch begünstigte Neopentylbenzol über.

Für ein mehrbändiges, von G. Olah und P. v. R. Schleyer ediertes Werk über Carbonium-ionen schrieb Nenitzescu die



Costin D. Nenitzescu
15. 7. 1902 – 28. 7. 1970

75seitige Einleitung „Historial Outlook“. Das würdigt auch die Bedeutung des rumänischen Forschers für die Entwicklung der Carbonium-Chemie. Im letzten Jahr seines Schaffens trug er zum Band II der genannten Monographie noch die „Intermolecular Hydride Transfer Reactions“ bei.

Seit den frühen 40er Jahren galt Nenitzescu Interesse dem *Cyclobutadien*, diesem cyclisch konjugierten System – antiaromatisch wie man heute weiß. Versuche, zu diesem Ringsystem auf dem Wege der bimolekularen Eliminierung aus 1.3-disubstituierten Cyclobutanen zu gelangen, führten unter Ringöffnung zu Butadien oder Vinylacetylen. Gleiches gilt von der retro-Diels-Alder-Reaktion einiger Cyclooctatetraen-Addukte an Dreifachbindungs-Dipolarophile. Eine solche Spaltung erbrachte aber das *cis*-3.4-Dichlor-cyclobuten als willkommenes Ausgangsmaterial. Mit Natriumamalgram wurde daraus ein Dimeres des Cyclobutadiens, nämlich das *syn*-Tricyclooctadien, freigesetzt; mit aller Wahrscheinlichkeit tritt dabei das freie Cyclobutadien als Zwischenstufe auf. In der Hitze lagerte sich das hochgespannte Tricyclooctadien in Cyclooctatetraen um.

In den frühen 60er Jahren wurden Übergangsmetall-Komplexe des Cyclobutadiens und seines Tetramethyl-Abkömmlings in den Laboratorien von R. Pettit und R. Criegee bereitet. Nenitzescu gewann 1968 solche Komplexe direkt aus tert.-Butyl-phenylacetylen mit Eisencarbonyl oder Palladiumchlorid.

Eine parallele Untersuchung galt dem *Benzocyclobutadien*, an dessen Stelle wiederum ein Dimeres, das Dibenzo-tricyclooctadien, erhalten wurde. Beim thermischen Übergang des letzteren in Dibenzo-cyclooctatetraen wurde eine tricyclische Zwischenstufe mit *o*-Chinodimethan-Struktur nachgewiesen. Dies veranlaßte Nenitzescu, nach einfacheren Vertretern der bis dahin fast unbekannteren *o*-Chinodimethane zu fahnden; 1960 berichtete er über das 2.3-Dihydronaphthalin, das für kurze Zeit isolierbar und im Rahmen der Diels-Alder-Reaktion ein besonders potentes Dien ist.

Beobachtungen in der Cyclobutan-Reihe gaben den Anstoß, sich mit dem Mechanismus der *Halogenwasserstoff-Eliminierung* aus 1.2-Dihalogen-cycloalkanen zu befassen. Bromid-ionen waren in der Lage, sowohl die HBr- als auch die Br₂-Abspaltung aus *vic*.-Dibromiden zu katalysieren. Für das relative Ausmaß beider

Reaktionen wurde ein Zusammenspiel sterischer und elektronischer Faktoren als maßgebend erkannt.

Bei der *Chromsäure-Oxydation* aromatischer Seitenketten wurde Nenitzescu auf Umlagerungen des Kohlenstoff-Skeletts aufmerksam, die den früher von ihm aufgedeckten Carbonium-Umlagerungen entsprachen. In der Tat gelang es, die aus einer primären Hydrid-Ablösung hervorgehenden Carbonium-ionen des Benzyltyps mit Azid-ion abzufangen.

Um aprotische Solventien verwenden zu können, bediente sich Nenitzescu des *Chromylchlorids*, das wie die Chromsäure in einen primären Zwei-Elektronen-Prozeß eintritt. Die Reaktionen der sog. *Etard-Komplexe* zeigten deren enge strukturelle Beziehung zu Carbonium-ionen auf. Wie die letzteren vermögen auch die Etard-Komplexe intermolekulare Hydridverschiebungen mit guten Donatoren einzugehen, z. B. mit Diäthyläther oder Cycloheptatrien. Alkylaromaten gaben mit Chromylchlorid Etard-Komplexe, die zur elektrophilen aromatischen Kernsubstitution befähigt waren. 1968 beschrieb Nenitzescu die Oxydation des Phenyl-cyclohexans mit Chromylchlorid zu 1-Phenyl-cyclopentan-1-aldehyd; das ist die gleiche Gerüstumlagerung, die ihm 35 Jahre früher bei seinen Untersuchungen zur Aluminiumchlorid-Katalyse begegnete.

Noch ein zweiter Weg führte Nenitzescu in den 60er Jahren zur Carbonium-Chemie zurück. Der Klärung der Solvolysereaktion galt in den ersten beiden Nachkriegsjahrzehnten ein erfolgreicher Vorstoß vor allem der mechanistisch orientierten US-amerikanischen Laboratorien. Das Bukarester Laboratorium schaltete sich mit Untersuchungen zum *Dibenzo-cycloheptatrienyl-carbinyl-System* in dieses aktuelle Gebiet ein. Die vielfältigen hier auftretenden Umlagerungen lassen nicht nur die Qualität der Strukturbestimmung bewundern, sondern bieten in ihrem theoretischen Gehalt ein Mahl für Feinschmecker.

IV.

Das reiche wissenschaftliche Werk, in 250 Publikationen und mehreren Büchern niedergelegt, erforderte Selbstdisziplin und hohe Konzentration. Die Einheit von Forschung und Lehre fand in Nenitzescu einen leidenschaftlichen Verfechter.

„Altes Fundament ehrt man, darf aber das Recht nicht aufgeben, irgendwo wieder einmal von vorn zu gründen“ (Goethe). In Costin D. Nenitzescu verband sich der Geist des Neuerers mit der Sorgfalt und Beobachtungsgabe des gediegenen Experimentators. Weder ungezügelter Spekulation noch das bloße Sammeln von Beobachtungsmaterial entsprachen seiner Natur. In jeder Publikation steht hinter den präzise beschriebenen Verbindungen und Reaktionen der Wunsch zum verallgemeinernden Schluß, das Streben nach Erkenntnis. Die Ernte ist reich: Schon die Carbonium-Untersuchungen und die Cyclobutadien-Beiträge sichern Nenitzescus Namen einen bedeutenden Platz im Buch der Wissenschaft.

Nicht nur die Ernte, auch die Saat ist reichlich: Groß ist die Zahl derer, die von Nenitzescu in die wissenschaftliche Methodik eingeführt wurden und in ihm ihren akademischen Lehrer verehren. Spätere Generationen verbinden allenfalls wissenschaftliche Erkenntnisse mit Namen. Nur die Zeitgenossen und Schüler pflegen sich an den häufig verschlungenen Pfaden zu freuen, die zur Erkenntnis führten. Nenitzescus Enthusiasmus übertrug sich nicht nur auf seine Schüler, sondern auch auf seine Hörer, wenn er über eine neue Phase seiner Arbeit berichtete. Hat Edgar Allan Poe recht? „Nicht in der Erkenntnis liegt das Glück, sondern im Erwerben der Erkenntnis“.

Rolf Huisgen