

Virgil Boekelheide (1919–2003): Von Alkaloiden zum Superphan

Am 24. September verstarb Virgil Boekelheide, Professor für Organische Chemie am Department of Chemistry der University of Oregon in Eugene, Oregon (USA); er wurde 84 Jahre alt.



Virgil Boekelheide entstammte einer Familie deutscher Einwanderer, die im 19. Jahrhundert aus dem Emsland in das spätere Süd-

dakota gekommen war. Er verbrachte seine Kindheit, Jugend und Studienzeit im Mittleren Westen und promovierte im Jahre 1943 bei C. F. Koelsch an der University of Minnesota. Von 1943 bis 1946 war er Instructor an der University of Illinois, um dann als Professor an die University of Rochester (New York) zu gehen. Von 1960 bis 1984 war er an der University of Oregon tätig, wo er maßgeblich zur Entwicklung dieser Hochschule und zur Begründung ihrer wissenschaftlichen Reputation beitrug. Bis zum Beginn der 1960er Jahre stand die Alkaloidchemie im Zentrum der Boekelheideschen Arbeiten, jedoch verschoben sich seine Interessen – besonders mit dem Wechsel zur Westküste – mehr und mehr in Richtung Arenchemie, wohl auch, weil er bei seinen Naturstoffarbeiten immer wieder auf neue und ungewöhnliche aromatische und antiaromatische Systeme – Tropone, Cyclooctatetraene, Cyclazine – gestoßen war.

Mitte der 1960er Jahre war die Neuorientierung abgeschlossen, und Boekelheide stellte in einer *PNAS*-Publikation die von ihm hergestellten neuen aromatischen Verbindungen mit Substituenten im Inneren der π -Elektronenwolke vor.^[1] Die Arenchemie erlebte in diesen Jahren, fast 100 Jahre nach Kekulé's Benzolformel, einen beispiellosen Aufschwung: Neue Valenzisomere des Benzols wurden hergestellt, die Hückel-Theorie hatte sich bei den Organikern durchgesetzt, neue Synthesemethoden

wurden entwickelt, gerade im Bereich der nichtbenzenoiden Arene (Synthese höherer Annulene durch Sondheimer, von Troponen und Azulenen durch Nozoe und Hafner usw.). Mit der Kernresonanzspektroskopie wurde eine Methode zur experimentellen Erfassung der „Aromatizität“ etabliert. Jedoch bestand im Bereich mittlerer Ringe zunächst eine unüberbrückbare Lücke: die Hückel-Arene [10]- und [14]Annulene sowie ihre Derivate. Der Durchbruch erfolgte durch E. Vogel für die [10]- und durch Boekelheide für die [14]Annulene: Sie ersetzen die Wasserstoffatome, die im Inneren dieser Ringe die Synthese durch transannuläre Wechselwirkungen erschweren, elegant und höchst wirkungsvoll durch eine Methano- bzw. Ethanobrücke, sodass bei letzterem ein 15,16-Dihydropyrensystem entstand.^[2]

Überbrückte Arene bezeichnen wir heute als Cyclophane, und Boekelheide war die Verknüpfung der planaren mit der „lagigen“ Arenchemie von Anfang klar, nutzte er sie doch bei der Synthese seiner neuen π -Systeme durch Valenzisomerisierung von [2.2]Metacyclophandien – ein (photochromer) Prozess, der sich bis heute bei der Entwicklung neuer photoschaltbarer Systeme großer Beliebtheit erfreut. Von hier erfolgte die Weiterentwicklung der wissenschaftlichen Arbeiten Boekelheides zweiseitig. Während einerseits die chemischen, elektronischen und strukturellen Eigenschaften der Dihydropyrene auf breitester Front untersucht wurden – häufig auch in Kooperation mit anderen Arbeitsgruppe –, begann er andererseits eines der großen Probleme der Phanchemie zu lösen: die Synthese des vollständig ethanoverklammerten „Superphans“. Dieses Zielmolekül war nicht nur wegen seiner hohen Symmetrie ein ästhetisch reizvolles molekulares Objekt, sondern warf auch die Frage auf, wie weit man den Abstand zwischen zwei π -Systemen verringern kann und welche Folgen dies hat. Während der Schichtabstand im Graphit 3.4 Å beträgt, ist er zwischen den Decks des [2.2]Paracyclophans bereits auf 3.1 Å reduziert – wie weit voneinander entfernt würden die Benzolringe im Superphan sein? In einer überaus eleganten, die Diels-Alder-Addition von *o*-Xylylenzwischenstufen nutzenden iterativen

Synthese wurde das Superphan hergestellt – mit einem Interdeckabstand von 2.6 Å, noch immer der Rekord für lagige aromatische Systeme.^[3]

Für seine wissenschaftlichen Leistungen ist Boekelheide, der lange Jahre Mitherausgeber des *Journal of the American Chemical Society* und des *Journal of Organic Chemistry*, der *Organic Reactions* und von *Organic Syntheses* war, vielfach geehrt worden, durch Einladungen zu zahllosen Plenarvorträgen, Ehrungen durch chemische Gesellschaften vieler Länder bis zur Mitgliedschaft in der National Academy of Sciences der USA. Zu den deutschen Kollegen und Freunden konnte er besonders während zweier Aufenthalte als Humboldt-Preisträger Kontakte vertiefen und aufbauen. Während seines ersten Aufenthalts, 1974–75 in Karlsruhe, habe auch ich ihn als einen humorvollen, bescheidenen und freundlichen Menschen kennengelernt, stets bereit nicht nur seine Ideen zu teilen und zu verschenken, sondern auch sein großes experimentelles Können. Unsere eigenen Arbeiten auf dem Cyclophangebiet hätten sich ohne seine Hilfe nicht so rasch entwickelt. Er war davon überzeugt, dass sich gute Beziehungen zwischen den Ländern nur durch persönliche Kontakte zwischen Menschen aufbauen lassen, und hat seine Arbeitsgruppe zu einem Ort der Begegnung zahlloser Studenten, Doktoranden, Postdocs und Kollegen aus aller Welt gemacht, und er hat sie ermuntert und gefördert, nachdem sie Eugene schon lange wieder verlassen hatten. Mit steigendem Alter verlagerte sich das Geben zunehmend auf den künstlerischen und musischen Bereich. Schon immer ein Freund klassischer Musik, wurde er zu einem der Hauptförderer des Musik- und Theaterlebens in Oregon. Er wird seinen Freunden in der ganzen Welt als herausragender Experimentalchemiker und Menschenfreund in Erinnerung bleiben.

Henning Hopf

TU Braunschweig

- [1] V. Boekelheide, J. B. Phillips, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1964**, *51*, 550.
 [2] V. Boekelheide, J. B. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1695–1704.
 [3] Y. Sekine, M. Brown, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3126–3127.