



Robert E. Ireland

Robert E. Ireland (1929–2012)

Am 4. Februar 2012 verstarb Robert Ellsworth Ireland infolge einer längeren Emphysemerkrankung. Robert Ireland erhielt 1951 seinen A.B. vom Amherst College und promovierte 1954 bei William S. Johnson an der University of Wisconsin. Von 1954 bis 1956 forschte er als NSF-Postdoc bei William G. Young an der University of California in Los Angeles. 1956 wechselte er an die University of Michigan, und ab 1965 war er Professor für Organische Chemie am Caltech. Er verließ es 1985 und wurde Direktor des Merrell-Dow Research Institute in Straßburg (Frankreich). 1986 wechselte er als Institutsleiter an die University of Virginia und wurde dort erster Thomas Jefferson Professor für Chemie. 1995 wurde er emeritiert.

Bob Irelands Beitrag zur organischen Synthese ist bemerkenswert. Einer seiner Kollegen sagte: „Ireland is one of the few who has been successful in designing novel synthetic methodologies that are generally useful.“ Eine große Leistung war die Entwicklung der Ireland-Claisen-Umlagerung. Diese Reaktion wurde von ihm und anderen in Synthesen von Prostaglandinen, Ionophorantibiotika wie Lasalocid A und vielen weiteren Naturstoffen genutzt. Dabei geht das Enolat eines Allylestere unter sehr milden Bedingungen eine Claisen-Umlagerung ein, wobei sich der stereochemische Verlauf der C-C-Bindungsbildung stark beeinflussen lässt. Diese Umlagerung und ihre Varianten werden weltweit an Hochschulen und in der Industrie angewendet.

Die Ireland-Claisen-Umlagerung alleine wäre bereits eine beneidenswerte Lebensleistung – es gibt aber noch andere Leistungen Irelands, die die Methoden und Strategien der organischen Synthese stark beeinflusst haben, darunter seine frühen Arbeiten zu tricyclischen Diterpenen, die die Synthese von Abietinsäure, Pimarsäuren und mehreren biogenetisch wichtigen Kohlenwasserstoff-Vorstufen ermöglichten. Ähnliche Ansätze nutzte er auch bei seinen Forschungen über die Triterpene, die zur ersten Synthese eines unsymmetrischen pentacyclischen Triterpens, Germanicol, führten. Weitere Forschungen gipfelten in einer allgemeinen konvergenten Synthese einer pentacyclischen Vorstufe, die in der Herstellung einer Reihe natürlicher Triterpene wie Alnusenon und Friedelin verwendet wurde. Aufgrund der Konvergenz der Route zu dieser Vorstufe und deren allgemeiner Verwendbarkeit in Synthesen von Triterpensystemen ist Irelands Strategie ungewöhnlich effizient. Auf völlig anderen Konzepten basieren seine Synthesen zweier Terpenoid-Antibiotika: Fusidinsäure und Aphidicolin. Irelands Syntheserouten sind ungemein effizient und flexibel und ermöglichen es, durch Totalsynthese Aphidicolin-

Analoga in genügender Menge für biologische Studien herzustellen.

Ireland befasste sich auch mit konvergenten Synthesen von Polyetherantibiotika, wobei er völlig neue Methoden entwickelte. Einfache Zucker fungierten als chirale Bausteine für die Synthese von Tirandamycin, Streptolydigin und Lasalocid A, die alle von therapeutischem und biomedizinischem Interesse sind. Weitere Höhepunkte sind die Synthesen der drei völlig unterschiedlichen, komplexen Naturstoffe Chlorothricolid, Monensin und FK-506; dabei konnte Ireland das Potenzial der Ireland-Claisen-Umlagerung demonstrieren. Rückblickend basierte sein Erfolg auf der Entwicklung von neuen Synthesemethoden ebenso wie auf der von logischen konvergenten Synthesestrategien.

Ireland und seine Mitarbeiter entwickelten auch andere nützliche Verfahren. So verwendeten sie, und später auch andere, die Butylthiomethylen-Gruppe oft als blockierende Gruppe in Steroid- und Terpenoidsynthesen. Ferner demonstrierte Ireland die Nützlichkeit von Magnesiumchelaten in der biomimetischen Monoacylierung von Malonsäure-Halbestern und entdeckte eine neue Umsetzung von Enolphosphoramidaten zu Olefinen.

Irelands großer Einfluss auf die organische Synthese resultierte nicht nur aus seinen wissenschaftlichen Leistungen, sondern auch aus seinem Präsentationsstil. Seine Veröffentlichungen sind exzellente Beispiele für klare und sorgfältige Berichte. Früh in seiner Karriere verfasste er *Organic Synthesis* (Prentice Hall, 1969), das erste Lehrbuch über Synthesestrategie. In diesem Buch ist der oft zitierte Passus „Stereochemistry Raises its Ugly Head“ als Titel des 5. Kapitels zu finden. Im letzten Kapitel, „Multistage Synthesis: Logistics and Stereochemistry Combine to Produce Nightmares“, wird der aktuelle Trend der Konstruktion komplexer Moleküle vorausgesagt. Dieses mehr als 40 Jahre alte Buch könnte auch heute noch als Begleittext für einen Fortgeschrittenenkurs in organischer Chemie dienen.

Viele der ehemaligen Mitarbeiter Irelands sind heute selbst erfolgreiche Chemiker, die weltweit in der Industrie, im Staatsdienst und in akademischen Einrichtungen Führungspositionen einnehmen. Als einer seiner ersten Studenten kann ich seinen inspirierenden Führungsstil sowie sein hohes Maß an wissenschaftlicher und beruflicher Disziplin bezeugen. Er wird uns als herausragender Chemiker ebenso wie als vitaler und lebenslustiger Mensch noch lange in Erinnerung bleiben.

James A. Marshall
Charlottesville, Virginia (USA)

DOI: 10.1002/ange.201203366