



H. E. Zimmerman

Howard E. Zimmerman (1926–2012)

Howard E. Zimmerman, seit 1960 Professor für Chemie an der University of Wisconsin in Madison, ist am 12. Februar 2012 an den Folgen eines Sturzes verstorben. Seit 1990 war Zimmerman Hildale und A. C. Cope Professor für Chemie an der University of Wisconsin. Im Laufe seiner langen und produktiven Karriere wurde er mit zahlreichen prestigeträchtigen Preisen bedacht, z.B. dem James Flack Norris Award in Physical Organic Chemistry der American Chemical Society (1976), dem Halpern Award of the New York Academy of Sciences (1980), dem American Institutes of Chemists Pioneering Award (1985), dem Arthur C. Cope Scholar Award der ACS (1991) und der IUPAC Porter Medal for Photochemical Research (2006). Er war seit 1980 Mitglied der National Academy of Sciences und erhielt 1988 einen Senior Alexander von Humboldt Award. Er organisierte das IUPAC-Photochemistry-Symposium in Baden-Baden im Jahr 1972 sowie fünf Pacificchem-Symposien für Photochemie, das letzte davon 2010.

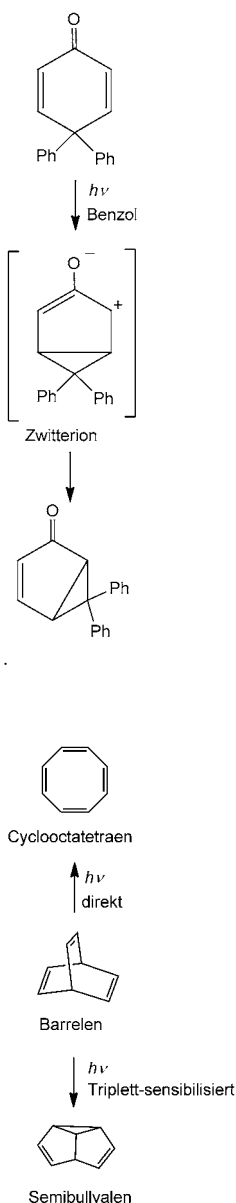
Howard Zimmerman wurde am 5. Juli 1926 in New York geboren und wuchs in Stamford, Connecticut, auf. Er nahm als Panzerschütze am 2. Weltkrieg teil, und gern zeigte er Besuchern ein Photo, auf dem er als Teenager aus einem großen Panzer herauschaut. Er erhielt 1950 seinen B.S. in Chemie und 1953 den Doktorgrad mit einer Arbeit in organischer Chemie an der Yale University. Von 1953 bis 1954 beschäftigte er sich als Postdoktorand im Arbeitskreis von R. B. Woodward an der Harvard University mit organischer Synthese und war danach als Assistant Professor an der Northwestern University tätig. 1960 wechselte er als Associate Professor an die University of Wisconsin in Madison, wo er 1961 Full Professor wurde. Obwohl er 2010 nach einer bemerkenswerten, 56-jährigen Karriere offiziell in den Ruhestand ging, führte er seine Forschungsarbeiten auch dann noch fort. Auf einem Symposium, das im letzten September zu seinen Ehren in Madison stattfand, zeigte er sich bei bester Laune und guter Gesundheit. Sein plötzlicher Tod war ein großer Schock. Er hinterlässt seine dritte Frau Peggy, seine drei Söhne Robert, Steven und James aus der Ehe mit seiner ersten Frau Jane und zahlreiche Stiefkinder, Enkel und Stiefenkel. Sein Sohn Steven C. Zimmerman ist Roger Adams Professor für Chemie und Direktor des Department of Chemistry an der University of Illinois.

Zimmerman, von Freunden und Studenten schlicht „Z“ genannt, ist vor allem durch seine Pionierarbeiten auf dem Gebiet der mechanistischen organischen Photochemie bekannt. Zusammen mit George S. Hammond vom California Institute of Technology etablierte Zimmerman in den

frühen 1960er Jahren die organische Photochemie als faszinierendes Forschungsgebiet. Viele von Hammond und Zimmerman ausgebildete Studenten und Postdoktoranden wurden später erfolgreiche Hochschulwissenschaftler. Zwar waren auch andere Organiker und Physikochemiker am bemerkenswerten Boom der Photochemie Ende der 1950er und Anfang der 1960er beteiligt, allerdings haben Zimmerman und Hammond die maßgeblichen Beiträge geleistet. Auf dem National Organic Symposium in Bloomington, Indiana, im Juni 1961 stellten sie in aufeinander folgenden Beiträgen ihre wegweisenden Konzepte der Mechanismen in der organischen Photochemie vor und erregten damit großes Aufsehen. Bald strömten Studenten und Postdoktoranden in Scharen nach Pasadena und Madison, um unter der Anleitung beider zu forschen.

Ihre Ansätze waren zwar grundsätzlich verschieden, aber befruchteten einander. Hammond beschäftigte sich mit der Identifizierung der für eine gegebene Reaktion verantwortlichen, elektronisch angeregten Zustände und der Bestimmung der Kinetik der fundamentalen Prozesse mithilfe neu entwickelter Sensibilisierungs- und Löschtechniken und anhand von Lumineszenzdaten. Zimmermans Ansatz war ein gänzlich anderer: Ihm fiel auf, dass in der Fachliteratur der 1950er Jahre photochemische Reaktionen im Wesentlichen als Zufallsereignisse angesehen und nicht mechanistisch untersucht wurden, da die hohen Anregungsenergien ausreichten, um die meisten C-C-Bindungen zu spalten. Er kannte auch Havingas interessante Beobachtung, dass *p*-Nitrophenylphosphate unter Ausschluss von Licht schneller hydrolysiert werden als die entsprechenden *meta*-Isomere, während unter UV-Bestrahlung der gegenteilige Fall eintritt. Zimmerman vertrat die damals recht umstrittene Meinung, dass photochemische Prozesse in organischen Molekülen in Wirklichkeit hochselektiv seien und es möglich sein sollte, die Reaktivität angeregter Zustände zu verstehen, wenn man nur die elektronischen Strukturen der reaktiven angeregten Zustände kannte und man etwas „organische Intuition“ anwendete, die auf dem damals immens gewachsenen Verständnis von Mechanismen organischer Reaktionen gründete.

Zimmerman erfand eine umstrittene „Kreis, Punkt, y“-Notation, um elektronisch angeregte Zustände organischer Moleküle darzustellen. Diese verwendete er zur detaillierten Beschreibung der Mechanismen photochemischer Schlüsselprozesse. Ein Triumph seiner Überlegungen war die Postulierung eines Mehrstufenmechanismus für die bis dato unerklärbaren Photoumlagerungen von α -Santonin, einem tricyclischen 2,5-Cyclohexadienon. Alle Reaktionsprodukte und deren Konfigurationen konnten durch diesen Mechanis-



mus erklärt werden. Als ich im September 1960 als neuer Postdoktorand im Arbeitskreis anfang, wurde ich damit betraut, mich mit der Dienonphotochemie zu beschäftigen, wobei 4,4-Diphenyl-2,5-cyclohexadienon als Modellsystem fungieren sollte. Wir fanden schnell heraus, dass sich diese Verbindung unter Bestrahlung auf die gleiche Weise wie α -Santonin umlagert. Unsere Publikation in *JACS* 1961, Zimmermans erste Veröffentlichung über Photochemie, und der 1962 folgende, ausführliche Artikel in der gleichen Zeitschrift fanden große Beachtung. Der von uns vorgeschlagene Mechanismus konnte die Bildung aller Umlagerungsprodukte für das Modellsystem wie auch für α -Santonin in verschiedenen Reaktionsmedien erklären. Unter Verwendung einfacher Molekülorbital(MO)-Theorie konnte Zimmerman vorhersagen, welche C-C-Bindungen infolge der photochemischen Anregung höchstwahrscheinlich geknüpft und/oder gespalten werden. Dadurch konnte spezifiziert werden, welche Prozesse auf der Anregungszustandspotentialfläche stattfinden und welche nach dem Zerfall zur Grundzustandspotentialfläche. Im Fall der Cyclohexadienone postulierte Zimmerman die Bildung von Zwitterionen im Grundzustand sowie ihre anschließenden Umlagerungen analog zu denjenigen, die in der Carbokationenchemie bekannt waren. Er fand, dass die gleichen Zwitterionen unter Ausschluss von Licht durch eine Favorskii-Reaktion generiert werden konnten; später konnten andere Forscher sie durch chemische Reaktionen abfangen. Dieser Erfolg ermutigte Zimmerman, das photochemische Verhalten vielfältiger Systeme zu untersuchen, in der Hoffnung, neue Typen photochemischer Prozesse zu entdecken und seine grundlegende These „*that one could correlate excited state structure with reactivity in a fashion characteristic of ground state organic chemistry*“ beweisen zu können.

Ein Wendepunkt seiner Forschungen war die 1960 veröffentlichte, mehrstufige Synthese von Barrelen, Bicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-trien. Der Name ist von dessen fassartiger Molekülform abgeleitet, wobei drei Ethylengruppen wie Fassdauben mit zwei Methingruppen verbunden sind. Die Verbindung ist formal gesehen das Diels-Alder-Addukt von Benzol und Acetylen. Wie Benzol hat Barrelen einen Satz von sechs überlappenden p-Orbitalen, die jedoch nicht coplanar sind. Da eine destabilisierende Überlappung von zwei Orbitalen unterschiedlichen Vorzeichens nicht verhindert werden kann, ist die Struktur ein Beispiel von Möbius-Aromatizität. Dies erregte das besondere Interesse von Zimmerman sowie von Theoretikern allgemein.

Später entdeckten Zimmerman und Grunewald die Triplett-sensibilisierte Umlagerung von Barrelen in ein tricyclisches Isomer, dass sie (nicht umstritten) Semibullvalen nannten. Damit war der

Prototyp von Reaktionen, die als Di- π -Methan- oder Zimmerman-Umlagerungen bekannt wurden, gefunden. Schnell rückte dieser Reaktionstyp in den Mittelpunkt von Zimmermans Forschungen. Erneut schlug er einen rationalen Mehrstufenmechanismus vor und sagte voraus, dass manche Systeme über einen Triplett-Anregungszustand, andere über einen Singulett-Anregungszustand reagieren. Dies führte wiederum zu Untersuchungen über die „Bicyclus-Umlagerungen“, in denen ein zweiwertiges C-Atom mit zwei Substituenten um die π -Fläche eines molekularen Fragments „wandert“. In den 1980er Jahren beschäftigte sich Zimmerman zunehmend mit den theoretischen Aspekten des Zerfalls angeregter Zustände als ausschlaggebender Faktor für das Ergebnis von photochemischen Reaktionen. Zusammen mit anderen Forschern schlug er vor, dass die Art der Produkte durch die Details des elektronischen Relaxationsprozesses, d.h. die Konturen der Hyperflächen des angeregten und des Grundzustands am Kreuzungspunkt, bestimmt wird. Später wurden die Photochemie von Wirt-Gast-Verbindungen und Kristallgittern zu seinen Forschungsinteressen.

In seiner beruflichen Laufbahn interessierte sich Zimmerman immer für das Wechselspiel von Theorie und Reaktivität in der organischen Chemie. Wenn er sich nicht gerade im Labor mit seinen Studenten unterhielt, war er in seinem Büro mit Rechnungen jeglicher Art beschäftigt. Er verfasste 1975 ein Lehrbuch mit dem Titel *Quantum Mechanics for Organic Chemists* und hielt ACS-Kurse über Quantenmechanik in der organischen Chemie und über die MO-Theorie ab. Er entwickelte das Konzept „*MO Following – a Qualitative MO Counterpart of Electron Pushing*“. Sein vielleicht wichtigster Beitrag in der theoretischen Chemie war das Möbius-Hückel-Konzept für pericyclische Reaktionen wie Ringöffnungs- und Ringschlussreaktionen und Cycloadditionen (*JACS*, 1965) als Alternative zum Ansatz von Woodward und Hoffmann. Mithilfe dieses Konzepts können direkte Beziehungen zwischen den Orbitalsymmetrien der Ausgangsverbindungen und der Produkte aufgezeigt und Orbitalkorrelationsdiagramme konstruiert werden, die anzeigen, ob ein Prozess energetisch erlaubt oder verboten ist. Die Woodward-Hoffmann-Theorie hatte bei der Anwendung auf photochemische Reaktionen ein grundlegendes Problem, da Korrelationen zwischen den Molekülorbitalen der elektronisch angeregten Zustände der Reaktanten und der Produkte aufgestellt werden, obwohl angeregte Produktzustände niemals gebildet werden. Ferner können die Woodward-Hoffmann-Regeln nicht direkt auf Prozesse angewendet werden, in denen Symmetrieelemente fehlen.

Zimmermans Ansatz beruhte darauf, zu bestimmen, ob Übergangszustände pericyclischer Prozesse einer Möbius(M)- oder Hückel(H)-p-Orbitalanordnung entsprechen, d.h. cyclischen p-Orbitalanordnungen mit entweder null oder einer geraden Zahl von Vorzeichenumkehrungen in paarweisen Orbitalwechselwirkungen (H) oder aber Anordnungen mit einer einzigen oder einer ungeraden Zahl von Vorzeichenumkehrungen (M). Gemäß der Voraussage ist eine H-Anordnung bei $(4n+2)$ -Elektronensystemen stabil und eine M-Anordnung bei $4n$ -Elektronensystemen. Zimmerman war verärgert darüber, dass seine Analyse dieser Reaktionen von den Organikern weitgehend ignoriert wurde. Heute jedoch erklären viele Akademiker die pericyclischen Reaktionen auf der Basis des M-H-Konzepts, das Studierende besser verstehen und anwenden können. Das M-H-Konzept hat auch den Vorteil, bei photochemischen Reaktionen ohne elektronisch angeregte Produktzustände auszukommen.

Zimmerman lieferte auch in anderen Bereichen der organischen Chemie wichtige Beiträge, beispielsweise zum Mechanismus der Birch-Reduktion, zu 1,2-Carbanionumlagerungen, zum stereochemischen Verlauf der Ketonbildung von Enolen und Enolaten sowie zur oben erwähnten Barrelen-synthese. Kurioserweise wird keine seiner Arbeiten über Photochemie oder theoretische Chemie so häufig zitiert wie seine Arbeit über die Ivanov- und Reformatsky-Reaktionen aus seiner Zeit an der Northwestern University, die er und die Studentin Marjorie Traxler 1957 in *JACS* veröffentlichten. In dieser Arbeit standen die Mechanismen und die Kontrolle der Stereochemie im Mittelpunkt. Zimmerman und Traxler gingen davon aus, dass das Kation der nucleophilen Spezies, z.B. des Enolats, mit dem Sauerstoffatom der Carbonylkomponente ein Paar bilden müsse. Sie entwickelten ein Modell des Übergangszustands mit einem sechsgliedrigen Ring, dessen Neigung, eine Sesselkonformation einzunehmen, die Konfiguration der Produkte erklärte. Dieses unter der Bezeichnung Zimmerman-Traxler-Übergangszustand bekannte Modell wurde auch auf Aldol- und verwandte Reaktionen angewendet.

Zimmerman war ein anspruchsvoller Mentor. Aufmerksam verfolgte er die Arbeiten im Labor, für die er genaue Maßstäbe aufstellte. Mindestens einmal am Tag erkundigte er sich bei jedem Mitglied seiner Gruppe über den Verlauf der Arbeiten. Er hatte einen langen Arbeitstag, auch an den meisten Wochenenden war er im Labor zu finden – dasselbe erwartete er von seinen Studenten. Er strebte stets danach, für seine Studenten und

Postdoktoranden gute Anstellungen zu finden, und interessierte sich auch für ihre weitere berufliche Entwicklung. Er war stolz darauf, dass so viele seiner Schüler eine erfolgreiche akademische Karriere einschlugen. Besuchern pflegte Z eine Landkarte der Vereinigten Staaten zu zeigen, auf der mehr als 80 Sticker angebracht waren, die anzeigten, wo ehemalige Studenten von ihm akademische Positionen innehatten. In seinen jährlichen Weihnachts-Rundschreiben an die ehemaligen Mitglieder der „Z-Gruppe“ fasste er die wissenschaftlichen Ergebnisse des vergangenen Jahres zusammen und berichtete über bürokratische Probleme an der Universität sowie bei der Beschaffung von Forschungsmitteln. Wenn Forschungsgelder schwer zu erhalten waren, entschloss er sich zu dem ungewöhnlichen Schritt, die Forschungen in seinem Labor mit eigenen Mitteln zu unterstützen.

Er verfolgte mit Interesse auch die Karrieren anderer Absolventen der University of Wisconsin, die er kennen gelernt hatte, und war ein großer Unterstützer für viele seiner Kollegen aus Wisconsin, wenn es darum ging, nationale Anerkennung, ACS-Awards und vor allem die Mitgliedschaft der National Academy of Sciences zu erlangen.

Howard Zimmerman war ein außergewöhnlicher Wissenschaftler, ein großer Lehrer und eine einzigartige Persönlichkeit. Er war kein Freund belangloser Beschäftigungen oder oberflächlicher Konversation; er reiste nicht gern, außer zu Konferenzen, und machte nur selten Urlaub. Er widmete sich voll und ganz der Wissenschaft. Oft hatte er das Gefühl, dass seine Arbeit nicht genügend anerkannt wurde; manchmal erwähnte er dies zum Unbehagen seiner Zuhörer sogar in seinen Vorlesungen. In Wirklichkeit war er sogar sehr geachtet, auch wenn er dies nicht immer glaubte. Die Originalität und die hohe Qualität seiner Arbeit sprachen für sich selbst und brauchten keine Bestätigung von außen. Er hatte enormen Einfluss auf die Entwicklung einer mechanistischen organischen Photochemie – dieses Gebiet ist ohne seine wegweisenden Beiträge nur schwer vorstellbar. Wir zollen Howard Zimmerman für die Dinge, die er uns lehrte, unseren Respekt und achten ihn als ein Vorbild für Mut, wissenschaftliches Engagement und intellektuelle Strenge.

David I. Schuster
New York University

DOI: 10.1002/ange.201202970