



Paul von Ragué Schleyer

27.2.1930 – 21.11.2014

„From the Ivy League into the Honey Pot“ lautet der Titel von Paul von Ragué Schleyers Autobiographie. Wie ist es zu erklären, dass ein Wissenschaftler, der an den renommiertesten Universitäten der USA eine Blitzkarriere gemacht hat und 35-jährig bereits zum Full Professor avancierte, auf dem Höhepunkt seiner Schaffenskraft an die mittelfränkische Universität Erlangen-Nürnberg wechselte?

Paul Schleyer, 1930 als Sohn deutschstämmiger Eltern in Cleveland/Ohio geboren, studierte an der Princeton University Chemie, wechselte als Graduate Student an die Harvard University und wurde 1957 mit einer Arbeit über Terpen-Umlagerungen im Arbeitskreis von Paul D. Bartlett promoviert. Bartlett war der Begründer der bedeutendsten Schule der damals jungen Wissenschaft „Physikalische Organische Chemie“, die sich zum Ziel setzte, organische Reaktivität durch physikalische und mathematische Methoden zu erklären. Schon in jungen Jahren war Schleyer als einer der bedeutendsten Repräsentanten dieser neuen Disziplin anerkannt und kletterte an der Princeton University rasch die Karriereleiter hoch: 1958 Assistant Professor, 1963 Associate Professor, 1965 Professor, 1969 Eugene-Higgins-Professor of Chemistry.

Das Glück des Tüchtigen war ihm hold: Er selbst bekannte, dass die 1957 von ihm entdeckte Adamantan-Synthese ein Zufallstreffer war. Doch ließ er es nicht mit der Beschreibung dieser Synthese bewenden, die dieses $C_{10}H_{16}$ -Käfig-Molekül, einen Ausschnitt aus dem Diamant-Gitter, in großen Mengen zugänglich machte. Vielmehr zeigte er, dass das dieser Synthese zugrundeliegende Prinzip, die Umlagerung einfacher Kohlenwasserstoffe durch carbokationische Kaskaden-Prozesse, breit anwendbar ist und unter anderem auch zur Herstellung der Käfig-Kohlenwasserstoffe Diamantan und Triamantan eingesetzt werden konnte.

Obwohl Schleyers Adamantan-Synthese durch die Entdeckung der antiviralen Aktivität des 1-Aminoadamantans beträchtliche pharmazeutische Bedeutung erlangte, interessierte er sich kaum für diesen Aspekt. Vielmehr nutzte er 1- und 2-substituierte Adamantan-Abkömmlinge als einfach zugängliche Sondenmoleküle zur mechanistischen Untersuchung von Solvolysereaktionen, die in den 1950er und 1960er Jahren im Zentrum des Interesses der Organischen Chemie standen. Da bei diesen Verbindungen der für bimolekulare nucleophile Substitutionen (S_N2 -Reaktionen) charakteristische Rückseiten-Angriff nicht möglich ist, konnte er damit grundlegende Fragen der Bildung von Carbokationen bei monomolekularen nucleophilen Substitutionen (S_N1 -Reaktionen) aufklären. Mit seinen Untersuchungen zu Nachbargruppeneffekten und zur nucleophilen Solvens-Unterstützung bei S_N1 -Reaktionen wurde er zu einem der führenden Repräsentanten der Physikalisch-Organischen Chemie, dem in der hitzig geführten Diskussion über nichtklassische Carbokationen die Rolle des Moderators zufiel. Dabei ging es um die grundsätzliche Frage, ob Kohlenstoff in organischen Molekülen Koordinationszahlen größer als vier annehmen kann, wofür Saul Winstein, George Olah und viele andere schlüssige Argumente vorlegten, während diese Idee von konservativen Chemikern, angeführt von Herbert C. Brown, heftig kritisiert wurde. Wenngleich diese Diskussion Ende der

1970er Jahre zugunsten der Existenz nichtklassischer Carbokationen beendet schien, lieferte Schleyer zusammen mit Karsten Meyer, Ingo Krossing et al. erst 2013 durch die Kristallstruktur des 2-Norbornylkations den endgültigen Beweis für dessen nichtklassische Struktur mit einem fünffach koordinierten Kohlenstoff.

Zahlreiche Reisen führten den jungen Schleyer nach Europa und Asien, und der Verfasser dieser Zeilen hatte das Privileg, während seiner Studienzeit an der LMU München zwischen 1969 und 1974 drei Vorlesungszyklen bei ihm zu belegen und ihn als mitreißenden Redner und stimulierenden Lehrer zu erleben. Trotz seiner ausgedehnten Deutschlandaufenthalte in den 1960er und frühen 1970er Jahren löste es in den USA wie Europa größtes Erstaunen aus, als Schleyer im Januar 1976 Princeton verließ, um einen Lehrstuhl für Organische Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg zu übernehmen. Außer den damals noch beträchtlichen Privilegien eines deutschen Ordinarius war es vor allem die ihm reichlich zugesagte kostenlose Rechenzeit am Computer, die ihn zu diesem Schritt bewog.

Computer-Rechenzeit war ein wichtiges Argument, denn seit 1970 war Schleyer zunehmend von den Möglichkeiten quantenchemischer Berechnungen fasziniert, die es ermöglichten, unter anderem Strukturen und Energien kurzlebiger Intermediate zu bestimmen, die experimentell nicht zugänglich waren. Unter Verwendung der von John A. Pople entwickelten ab-initio-Molekülorbital-Programme befasste er sich mit den Strukturen von Organolithium-Verbindungen und stellte fest, dass die bei nichtklassischen Carbokationen beobachtete Überschreitung der Koordinationszahl vier beim Kohlenstoff ein allgemeines Phänomen bei Molekülen mit niedrig liegenden leeren Orbitalen ist. Als er 1976 schließlich in gemeinsam mit Pople verfassten Publikationen planares Tetralithiomethan, perpendikulares Dilithioethylen und verbrücktes Dilithioacetylen postulierte, war die Empörung unter organischen Chemikern groß – wurde dadurch doch das über 100 Jahre bewährte van't Hoff-Modell des tetraedrischen Kohlenstoffs in Frage gestellt. Mit missionarischem Eifer verteidigte Schleyer die Richtigkeit seiner Berechnungen. Der Triumph kam, als spätere Kristallstrukturuntersuchungen seine Voraussagen bestätigten.

Die Möglichkeit, die Strukturen unterschiedlichster Atomkombinationen mit Hilfe der Quantenchemie berechnen zu können, ohne sich um deren experimentelle Realisierung bemühen zu müssen, erlaubte es ihm, rasch in neue Gebiete einzudringen und grundlegende strukturelle Fragen zu bearbeiten, welche mit den entsprechenden Substanzklassen vertraute Experimentatoren zu neuen Untersuchungen anregte. Schleyer mutierte vom hochangesehenen Physikalisch-Organischen Chemiker zum Universalisten – die Unterscheidung zwischen Organischer, Anorganischer und Physikalischer Chemie verlor bei ihm an Bedeutung. Wenngleich er experimentell arbeitende Kollegen gerne mit der Frage provozierte „Warum kochen Sie noch“, hatte das Zusammenspiel von Theorie und Experiment für ihn selber größte Bedeutung, und der Titel des Symposiums anlässlich seines 80. Geburtstags „Theory and Experiment: Synergy or Competition?“ war nur eine rhetorische Frage.

Für einen leidenschaftlichen Wissenschaftler, wie Paul Schleyer ihn verkörperte, war es klar, dass ein geduldetes Emeritus-Dasein an einer deutschen Universität nicht seinem Lebensplan entsprach. Daher nahm er 1998, nach seiner Emeritierung in Erlangen, eine reguläre Professur am Department of Chemistry der University of Georgia in Athens an und wirkte dort mit großem Erfolg bis zu seinem Tod am 21. November 2014. Über 350 seiner mehr als 1200

Veröffentlichungen stammen aus dieser Periode, in der er sich überwiegend mit Fragen der Aromatizität befasste. Als neues Kriterium für Aromatizität führte er 1996, noch in Erlangen, die so genannten NICS-Parameter (Nucleus Independent Chemical Shifts) ein. Über 2600 Zitierungen dieser Arbeit belegen das große Interesse an diesem Konzept. Schleyers wissenschaftliche Erfolge wurden durch zahlreiche Ehrungen gewürdigt, von denen nur die wichtigsten hier erwähnt werden sollen:

Adolf-von-Baeyer-Denkmünze der Gesellschaft Deutscher Chemiker (1986), James Flack Norris Award der American Chemical Society (1987), Christopher K. Ingold-Medaille der Royal Society of Chemistry (1988), Cope Scholar Award der American Chemical Society (1991), Arfvedson-Schlenk-Preis der Gesellschaft Deutscher Chemiker (1999). Er war Ehrendoktor der Universität Lyon (1971), der LMU München (1998) und der Universität Marburg (2011) sowie Ehrenprofessor der Universität Kiew (1997). Im Jahr 1993 erhielt er das Bundesverdienstkreuz am Bande und 1984 wurde er zum ordentlichen Mitglied der Bayerischen Akademie der Wissenschaften gewählt.

Auch wenn Paul Schleyer ein großer Freund klassischer Musik war – Gustav Mahler war einer seiner Lieblingskomponisten – gehörte seine große Liebe der Chemie, die er in mehr als fünf Jahrzehnten entscheidend mitgeprägt hat. Noch im Jahr seines Todes veröffentlichte er 20 Arbeiten, großteils in Top-Journalen, die zeigen, dass er auch als 84-jähriger nichts von seinem jugendlichen Scharfsinn eingebüßt hatte. Die Bayerische Akademie verliert mit ihm einen ihrer herausragenden Gelehrten.

Herbert Mayr
im Februar 2015