

Cyril A. Grob (1917–2003): Fragmentierung und Induktivität

Am 15. Dezember 2003 ist Cyril A. Grob in seinem Heim in Basel im 87. Lebensjahr verstorben. Er wurde in London als Sohn Schweizerischer Eltern geboren, studierte Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich und promovierte 1943 bei Leopold Ruzicka (Chemie-Nobelpreis 1939) über künstliche Antigene der Steroidreihe. Danach zog er als Mitarbeiter von Taddeus Reichstein nach Basel an das Pharmazeutische und

ab 1947 an das Organisch-chemische Institut der Universität, durchlief dort die Stufen der akademischen Karriere und wurde 1960 als Reichsteins Nachfolger Inhaber des gesetzlichen Lehrstuhls und Vorsteher des Instituts. Diese Funktion hatte er bis zu seiner Emeritierung 1987 inne.

Anfangs befasste sich Cyril Grob v.a. mit Naturstoffen: synthetische Studien am Biotin, an der Lysergsäure und am Steroidgerüst, aber auch eine elegante Synthese von Sphingosin. Ein Studienaufenthalt bei Saul Winstein an der University of California in Los Angeles 1951/52 gab ihm entscheidende Impulse: So widmete er sich nach seiner Rückkehr immer mehr der Aufklärung von Reaktionsmechanismen und Struktur-Reaktivitätsbeziehungen.

Eine Untersuchung der reduktiven Elimination von Brom mit Zink aus 1,4-Dibromiden führte im Jahre 1955 zum Erkennen der heterolytischen Fragmentierung als allgemeines Reaktionsprinzip.^[1] An Modellverbindungen sind die strukturellen und stereochemischen Voraussetzungen für das Eintreten einer Fragmentierung untersucht und die Grundmechanismen dieses Reaktionstyps aufgeklärt worden.^[2] Die heterolytische Fragmentierung hat heute unter dem Namen ihres Entdeckers Eingang in Lehrbücher gefunden. Diese Untersuchungen haben auch zur



Cyril A. Grob

Aufklärung des Mechanismus der Beckmann-Umlagerung geführt. Auch Vinylkationen sind als diskrete reaktive Zwischenstufen erstmals von Cyril Grob experimentell nachgewiesen worden.^[3]

Der induktive Substituenteneffekt hat Cyril Grob über viele Jahre beschäftigt. Substituierte Chinuklidine sind als Modellverbindungen ausgewählt worden, denn in Folge des starren Molekülgerüsts tragen diese die polaren Gruppen in klar definiertem Abstand vom basischen oder protonierten Stickstoff. Durch genaues Vermessen der Protonierungsgleichgewichte wurde so eine große Anzahl von Substituenteninduktivitätskonstanten bestimmt.^[4]

Bei solvolytischen Reaktionen reagieren Kohlenstoffkationen als reaktive Zwischenprodukte häufig unter Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts, wobei Ladung an benachbarte Zentren verschoben wird. Dabei wird eine nichtklassische Zwischenstufe mit formal fünfbindigem Kohlenstoff durchlaufen. Ob eine Ladungsverschiebung bereits vor vollständiger Ablösung der Fluggruppe oder erst in einem nachfolgenden Elementarschritt erfolgt, war lange Zeit hoch kontrovers. Cyril Grob sah eine Antwort in der Bestimmung der so genannten Induktivität, d.h. in der Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Ionisationsprozesses von Substituenten in der Nachbarschaft. Diese Substituenten sollten durch ihren induktiven Effekt eine einsetzende Ladungsverschiebung im Übergangszustand beeinflussen. Eine kinetische Studie ergibt, dass es fließende Übergänge gibt. Nur in Ausnahmefällen, so etwa im notorischen Norbornylkation, scheint die nichtklassische Struktur stabiler zu sein als eine solche mit lokalisierte Ladung.^[5] Dieses Ergebnis wurde 1983 in einem „symposium in print“ den Berichten von H. C. Brown und G. A. Olah gegenübergestellt, welche diese Frage aus anderen Richtungen mit ähnlichem Ergebnis angegangen waren. Wie C. Walling als „Schiedsrichter“ feststellen konnte, ist damit eine lange und intensive Kontroverse friedlich beigelegt worden.^[6]

Mit der Aufnahme kinetischer Studien hat Cyril Grob für den Bereich der Physikalisch-Organischen Chemie in

Kontinentaleuropa eine Vorreiterrolle übernommen. Davon haben Studierende aber auch Fachkollegen an der Hochschule und im Berufsumfeld viel profitiert. Als Vortragender hat er es verstanden, komplexe Zusammenhänge einfach, klar und präzise darzustellen und durch wohlüberlegte Argumente seine Zuhörer zu überzeugen. Seinen zahlreichen Mitarbeitern hat er viele Freiheiten gelassen, ist ihnen aber im richtigen Zeitpunkt stets mit gutem Rat beigestanden.

Cyril Grob handelte nie impulsiv, sondern immer ruhig und überlegt. Er hat sich auch nie in die Öffentlichkeit gedrängt, hat aber seine repräsentativen Pflichten stets effizient, zuverlässig und ohne viel Aufhebens erfüllt. So hat er als Dekan während eines Jahres die Geschäfte der Fakultät geleitet und ist der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft während einer zweijährigen Amtszeit vorgestanden. Als sich der wissenschaftliche Erfolg einzustellen begann, wurde er häufig in fast alle Länder Europas, die USA, aber auch in andere Erdteile eingeladen. Diese Reisen hat er als Anerkennung seiner wissenschaftlichen Leistungen stets ausgesprochen geschätzt.

In der Öffentlichkeit war Cyril Grob zurückhaltend und pflegte gesellschaftliche Kontakte wenig. Erst in intimem Kreis konnte er ungezwungen, geistreich, gebildet und liebenswürdig brillieren. Sein Interesse war nicht nur im beruflichen, sondern auch im privaten Umfeld in erster Linie auf die Belange seiner Wissenschaft ausgerichtet.

Peter Schiess
Universität Basel

- [1] C. A. Grob, W. Baumann, *Helv. Chim. Acta* **1955**, 38, 94.
- [2] C. A. Grob, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 543; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 535.
- [3] C. A. Grob, *Chimia* **1971**, 25, 87.
- [4] a) C. A. Grob, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 569; b) C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 882.
- [5] C. A. Grob, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 87; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 87.
- [6] C. Walling, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 448.