

Herbert C. Brown (1912–2004): Organoborane

Herbert C. Brown, R. B. Wetherill Research Professor Emeritus an der Purdue University, verstarb am 19. Dezember 2004 im Alter von 92 Jahren.



Professor Brown wurde in London geboren, kam aber schon mit zwei Jahren in die USA. Dort besuchte er später zunächst das Wright Junior College, um sich dann an der University of Chicago einzuschreiben, an der er 1936 den BSc und 1938 den PhD erhielt.

Unter der Anleitung von H. I. Schlesinger forschte er während seiner Promotion über die Reaktion von Diboran mit Carbonylverbindungen. Im Jahre 1939 untersuchte er bei M. S. Karasch in Chicago die Reaktionen freier Radikale und wurde dann Schlesingers Assistent.

Brown begann 1943 seine unabhängige Wissenschaftlerlaufbahn als Assistant Professor an der Wayne State University, wo er 1946 auch Associate Professor wurde. Anschließend wechselte er 1947 als Professor an die Purdue University; dort erhielt er 1959 den Lehrstuhl als R. B. Wetherill Professor und wurde 1960 zum R. B. Wetherill Research Professor ernannt. Auch nach seiner Emeritierung im Jahre 1978 beteiligte er sich bis zum Zeitpunkt seines Todes noch aktiv an der Forschung. Im Laufe seiner Forscherlebens unterwies er 163 Doktoranden und 190 Postdoktoranden. Darüber hinaus verfasste er fast 1300 wissenschaftliche Publikationen und acht Bücher.

Professor Brown wurde mit einer Vielzahl von Auszeichnungen bedacht, darunter 1979 mit dem Nobelpreis in Chemie, 1969 der National Medal of Science und 1981 der Priestley-Medaille. Brown war Mitglied der National Academy of Sciences und einer Reihe anderer internationaler wissenschaftlicher Gesellschaften. Von seinen vielzähligen Auszeichnungen sind der ACS Award for Creative Research in Synthetic Organic Chemistry, die Linus-Pauling-Medaille, die Roger-Adams-Medaille, die Perkin-Medaille und der National Aca-

demy of Sciences Award in Chemical Sciences hervorzuheben.

Während seiner gesamten wissenschaftlichen Laufbahn widmete Brown seine Fähigkeiten dem Studium vielfältiger Themen der Physikalischen, Anorganischen und Organischen Chemie. An der University of Chicago entdeckte er, während er bei Schlesinger arbeitete, zusammen mit anderen das Natriumborhydrid. An der Wayne State University trugen seine Untersuchungen zu molekularen Additionsverbindungen dazu bei, dass sterische Effekte wieder als Hauptfaktor chemischen Verhaltens akzeptiert wurden. Seine Forschungen über aromatische Substitution führten zu einer quantitativen Theorie, die auf den neuen Brown- δ^+ -Konstanten basierte.^[1] Seine physikalisch-organischen Studien betrieb er an der Purdue University weiter, wo er eine aktive Rolle bei der Debatte über „nichtklassische Carboniumionen“ spielte, die in den siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts die physikalisch-organische Gemeinschaft polarisierte. Brown glaubte, dass viele der Vorschläge zur Existenz nichtklassischer Carbokationen in jener Zeit nicht auf gesicherten experimentellen Grundlagen beruhten. Seiner Ansicht nach reichte auch eine traditionellere Interpretation, basierend auf der gegenseitigen Umwandlung klassischer Carbokationen, zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse aus;^[2] die nichtklassischen, verbrückten Carbokationen würden demnach als Übergangszustand und nicht als Zwischenprodukt auftreten. Sein Standpunkt führte zu lebendigen, manchmal erhitzen Debatten bei Konferenzen und in der Literatur.

In den folgenden Jahren lieferten NMR-spektroskopische Untersuchungen bei ultratiefen Temperaturen in nicht nucleophilen Supersäuren als Lösungsmitteln Belege für die Existenz o-verbrückter Norbornylkationen. Ob solche Kationen auch unter Solvolysebedingungen vorkommen, bleibt allerdings Gegenstand von Diskussionen.

Browns bedeutendster Beitrag war die Anwendung von Borreagenten in der Organischen Chemie, für die er auch den Nobelpreis erhielt. Seine einfache Beobachtung im Jahre 1956, dass die Reduktion von Ethyoleat durch Natriumborhydrid in der Gegenwart von

Aluminiumchlorid mehr Hydrid verbrauchte als erwartet, bildete die Grundlage für ein völlig neues Gebiet der Organischen Chemie.^[3] Weitere Untersuchungen ergaben, dass die Addition von Diboran an Alkene durch Ether katalysiert wurde, was Professor Brown dazu veranlasste, die Synthese und die Anwendung von Organoboraten zu erforschen. Es waren seine Beobachtungsgabe und Schlussfolgerungen, die das noch junge Gebiet der Organoborchemie antrieben. Schon bald wurden standardisierte Vorgehensweisen zur Hydroborierung entwickelt, und aufregende neue Hydroborierungsmittel wurden hergestellt, die regio- und stereochemisch definierte Zwischenprodukte erzeugten; eine enorme Zahl wichtiger organischer Transformationen wurde so geschaffen.^[4,5] Browns asymmetrische Hydroborierung von Olefinen könnte sehr wohl die moderne Ära der Reagenskontrolle in der asymmetrischen Synthese eingeläutet haben.^[6] Es ist heutzutage fast unmöglich, die aktuelle Ausgabe einer Zeitschrift zu lesen, die sich mit Organischer Chemie beschäftigt, und nicht auf ein Borreagens zu stoßen, das nicht zumindest historisch mit Brown verknüpft ist.

Professor Brown war ein fürsorglicher, ruhiger und optimistischer Mensch. Man hörte ihn nie unfreudlich von Kollegen reden, selbst nicht von solchen, die seine Theorien ablehnten; er blieb immer gesprächsbereit. Es ist nun fast vierzig Jahre her, dass ich Professor Brown zum ersten Mal getroffen habe und von ihm in die Borchemie eingeführt wurde. Wie alle seine Studenten profitierte ich von seinem scharfen Intellekt beim Entwurf und der Ausführung chemischer Experimente. Seine Geduld und sein Optimismus waren legendär: Gleich wie schlecht unsere anfänglichen Ausbeuten auch sein mochten – er munzte uns auf, indem er darauf hinwies, dass gerade das erste Prozent das wichtigste sei; er empfand, dass von diesem Punkt an das Schwierigste überstanden war und dass quantitative Ausbeuten bereits am Horizont sichtbar waren.

Brown war dankbar für die Liebe und Unterstützung, die seine Frau Sarah ihm gab, welche er an der University of Chicago kennen gelernt und 1937 geheiratet hatte. In seinem späteren

Leben genoss er die Zusammenarbeit mit seinem Sohn Charles, der 1944 geboren wurde. Sarah kümmerte sich um alles in ihrem Leben, sodass Brown sich auf die Chemie konzentrieren konnte. Besonders dankbar war er dafür, dass Sarah ihm zum Abschluss seines Studiums an der University of Chicago Alfred Stocks „Hydrides of Boron and Silicon“ schenkte, das eine wichtige Rolle bei der Wahl von Profes-

sor Schlesinger als Doktorvater spielte. Der Rest ist Geschichte!

George W. Kabalka
The University of Tennessee (USA)

-
- [1] H. C. Brown, *Boranates in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1972.

- [2] H. C. Brown, P. von Ragué Schleyer, *The Nonclassical Ion Problem*, Plenum Press, New York, 1977.
[3] H. C. Brown, *Hydroboration*, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1962.
[4] H. C. Brown, *Organic Syntheses via Boranes*, Wiley, New York, 1975.
[5] H. C. Brown, M. Zaldiewicz, *Organic Syntheses via Boranes Bd. 2: Recent Developments*, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, 2001.
[6] H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 486–487.