



Synthesis and Application of Organoboron Compounds

Die Borchemie ist heute mehr denn je ein wichtiger Helfer der organischen Synthese. Seit den bahnbrechenden Veröffentlichungen von H. C. Brown, D. Matteson, A. Suzuki und N. Miyaura sind viele neuartige Organoborverbindungen entdeckt worden – und neue Wege, um sie herzustellen und ihr Potenzial in Synthesen zu nutzen. Dieser Band aus der Reihe *Topics in Organometallic Chemistry* stellt eine Auswahl der wichtigsten aktuellen Resultate vor. Den Herausgebern, Elena Fernández und Andrew Whiting, ist es gelungen, anerkannte Experten als Autoren der einzelnen Kapitel zu gewinnen.

Das erste Kapitel befasst sich mit Boryl-Anionen, die seit der Isolierung der ersten Boryllithiumspezies ihr Potenzial auf diversen Teilgebieten der Borchemie unter Beweis gestellt haben. M. Yamashita und K. Nozaki haben ihren Beitrag in drei Abschnitte unterteilt: Boryl-Anionen, Boryl-Übergangsmetall-Komplexe und Boryl-substituierte Hauptgruppenelementverbindungen, die sich von Boryl-Anionen ableiten. Am Ende des Kapitels finden sich überdies interessante Kommentare zu bestehenden Einschränkungen und wünschenswerten Verbesserungen.

Kapitel 2 beschäftigt sich mit Borkationen-Chemie – ein Thema, das sich in den vergangenen fünf Jahren stark weiterentwickelt hat. M. J. Ingleson diskutiert eingangs die Grundlagen dieser Klasse von Organoborverbindungen. Dann beschreibt er inter- oder intramolekulare elektrophile aromatische Borylierungen, die Hydro- und Haloborierung von Alkenen und Alkinen sowie Anwendungen in der Katalyse und zu anderen Zwecken, etwa als Vorstufe für verschiedene Produkte.

S. Lee und J. Yun präsentieren in Kapitel 3 jüngere Arbeiten zur asymmetrischen Borylierung aktivierter α,β -ungesättigter Doppelbindungen. Kupfer-, aber auch Rhodium-, Nickel- und Palladiumkatalysatoren liefern zumeist hohe Ausbeuten und Enantioselektivitäten. Der Beitrag wird durch eine Diskussion vielversprechender neuer Ansätze zur organokatalytischen β -Borylierung und zum Einsatz von Wasser als Reaktionsmedium abgerundet.

Kapitel 4 dreht sich um Alkynylborverbindungen. N. Ishida und M. Murakami beschreiben die Synthese und Reaktivität von Alkynylboronsäureestern und Alkynylboraten (at-Komplexe). Es werden nur Reaktionen behandelt, bei denen die Kohlenstoff-Bor-Bindung erhalten bleibt, der Schwerpunkt liegt auf Cycloadditionen und Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen.

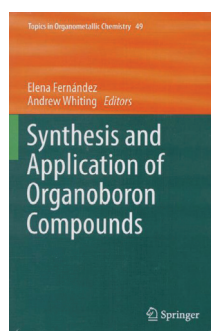
Wer könnte besser über jüngste Fortschritte in der Organotrifluorborat-Chemie berichten als G. Molander? In Kapitel 5 zeigt er gemeinsam mit K. M. Traister, dass diese Spezies viel mehr sind als eine geschützte Form von Boronsäuren. Ihre einzigartigen und nützlichen Eigenschaften werden anhand von Kreuzkupplungen, radikalischen Prozessen und verschiedenen Kohlenstoff-Heteroatom-Verknüpfungen aufgezeigt.

Kapitel 6 über katalytische Dehydrokupplungen von Amin-Boranen und Phosphin-Boranen ist das längste (und schwierigste) im gesamten Buch. Die betrachteten Verbindungen haben als mögliche Wasserstoffspeichermaterialien und Polymervorstufen in den letzten zehn Jahren einige Aufmerksamkeit erregt. H. C. Johnson, T. H. Hooper und A. S. Weller geben einen Überblick zu verschiedenen Katalysatorsystemen, und sie beschreiben postulierte Mechanismen für die entsprechenden Prozesse.

Die Suzuki-Miyaura-Kupplung ist einer der direktesten Ansätze für Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungen. Zahlreiche (Hetero)Arylhalogenide, -triflate und -diazoniumsalze sowie Arylboronsäuren und deren Derivate wurden als Kupplungspartner in der akademischen und industriellen Forschung untersucht. In Kapitel 7 erläutern H.-Y. Sun und D. Hall aktuelle Entwicklungen bei stereoselektiven $C(sp^3)$ - $C(sp^2)$ - und $C(sp^3)$ - $C(sp^3)$ -Kupplungen mit besonderem Blick auf die Reaktionsmechanismen. Ausgewählte Beispiele illustrieren das Potenzial dieser Strategie und die erforderlichen Schritte zur Verbesserung der relativ neuen Kreuzkupplungen zwischen Alkylhalogenid und Boronsäuren.

In Kapitel 8 berichtet K. Ishihara über Boronsäure-katalysierte Reaktionen von Carbonsäuren. Nach den ursprünglichen Veröffentlichungen über Diels-Alder-Cycloadditionen zwischen 1,3-Dienen und Acrylsäuren wurden viele Ergebnisse zu Kondensationsreaktionen, Veresterungen und Amidierungen erhalten. Die Anwendungsbreite dieser atomökonomischen Alternativen zu klassischen Kupplungsmethoden wird klar umrissen. Einige andere Bor(III)-katalysierte Prozesse, darunter Aldolreaktionen, 1,3-Transpositionen von Allyl- und Propargylalkoholen sowie Carbo- und Heterocyclisierungen, sind am Kapitelende aufgeführt. Angesichts zahlreicher weiterer Beispiele wäre hier eine umfassendere Behandlung willkommen gewesen.

V. K. Aggarwal und D. Leonori präsentieren in Kapitel 9 die stereokontrollierte asymmetrische Homologisierung von Boronsäureestern als leistungsstarke Synthesemethode für Verbindungen mit vielfältigen Substituenten. Nachdem D. Hoppe die Grundlagen geschaffen hatte, wurde diese Strategie von den Autoren deutlich weiterentwickelt. Sie gliedern die Diskussion in ihrem Beitrag



Synthesis and Application of Organoboron Compounds
Herausgegeben von Elena Fernández und Andrew Whiting. Springer, New York, 2015. 331 S., geb., 309.00 €. ISBN 978-3319130538

nach der Art des chiralen Lithiumcarbenoids, das am Lithiierungs-Borylierungs-Prozess teilnimmt. Ausgewählte Beispiele für Mechanismen und Anwendungen belegen die Vielseitigkeit und Flexibilität des Ansatzes.

Im abschließenden Kapitel fasst F. Jäkle jüngste Fortschritte bei Synthese und Anwendungen von Organoborpolymeren zusammen. Effiziente Routen zu borhaltigen Polymeren stützen sich entweder auf die Polymerisation monomerer Organoborane oder auf die Seitenketten- oder Rückgrat-Funktionalisierung konjugierter Polymere. Der Autor diskutiert Beispiele hierfür, bevor er näher auf ausgewählte Polymere und deren Anwendungen als Anionensensoren, lumineszierende Spezies, Polyelektrolyte oder für Nachweis

und Immobilisierung von Zuckern eingeht. Besonderes Augenmerk wird auf die Architektur dieser vielversprechenden Polymermaterialien gelegt.

Dieses interessante Buch deckt einen großen Themenbereich ab, und es bietet einen guten Überblick zu aktuellen Fortschritten in der Borchemie.

Bertrand Carboni

Institut des Sciences Chimiques de Rennes

UMR CNRS 6226, Université de Rennes 1 (Frankreich)

Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201509362

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201509362