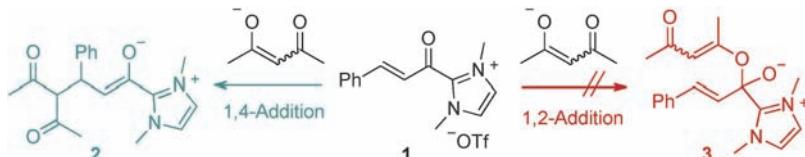


Organokatalyse

R. C. Samanta, B. Maji, S. De Sarkar,
K. Bergander, R. Fröhlich,
C. Mück-Lichtenfeld,* H. Mayr,*
A. Studer* **5325–5329**



1,4 aber nicht 1,2! Die Reaktivität von **1** gegenüber verschiedenen Nukleophilen (deprotonierte β -Diketone, Enamine und Malonodinitril) wurde durch NMR-Spektroskopie und kinetische Experimente untersucht. Die Ergebnisse belegen, dass

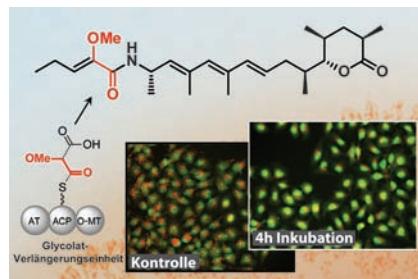
die C-C-Bindungsknüpfung über eine Michael-1,4-Addition erfolgt und nicht über eine 1,2-Addition mit nachfolgender [3,3]-sigmatroper Umlagerung. Außerdem wird die erste Kristallstruktur eines α,β -unge- sättigten Acylazoliumions **1** vorgestellt.

Naturstoffe

C. Jahns, T. Hoffmann, S. Müller, K. Gerth,
P. Washausen, G. Höfle, H. Reichenbach,
M. Kalesse,* R. Müller* **5330–5334**

Pellasoren: Struktur, Biosynthese und Totalsynthese eines zytotoxischen Sekundärmetaboliten aus *Sorangium cellulosum*

Die genetische Analyse von Biosynthese-Genclustern wird immer mehr zum Hilfsmittel für die Vorhersage der Stereochemie von Biosynthesen. Im Falle des Pellasorens wurde allerdings die Biosynthese eines chiralen Zentrums falsch vorhergesagt. Die absolute Konfiguration des Moleküls wurde erst durch Totalsynthese validiert, welche außerdem demonstrierte, wie stereoselektive Protonierungen in der Naturstoffsynthese eingesetzt werden können.



DOI: 10.1002/ange.201202173

Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d.h., der 125. Jahrgang „steht vor der Tür!“ Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Bei Diels-Alder-Reaktionen ist normalerweise das Dienophil die elektro-nenarme und das Dien die elektronen-reiche Komponente. Im Heft 10 der *Angewandten Chemie* aus dem Jahr 1962 finden wir offensichtlich den ersten Beweis, dass es auch umgekehrt geht: In seiner Zuschrift präsentiert der kürzlich verstorbenen Jürgen Sauer (Nachruf von Rolf Huisgen in Heft 41/2011) von der Universität München Daten, die „erst-mals die Existenz von Diels-Alder-Additionen mit 'inversem' Elektronenbedarf [beweisen]“, also solchen mit elektro-nenarmem Dien und elektronenreichem Dienophil. Als Dien wurde dabei Hexa-chlorcyclopentadien eingesetzt, das z.B.

leichter mit Styrol oder Cyclopenten reagiert als mit dem elektronenarmen Maleinsäureanhydrid. Sauer schlussfolgert weiterhin, dass auch bei dieser Variante der Diels-Alder-Reaktion ein konzertierter Ablauf vorliegt. In einer weiteren Zuschrift liefert Sauer noch eine nützliche Tabelle zur Reaktivitäts-folge von Dienen gegenüber Malein-säureanhydrid.

Zwei Zuschriften stammen aus der Feder von Hellmut Bredereck und Franz Effenberger (später Brederecks Nach-folger auf dem Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Stuttgart und von 1986 bis 1990 deren Rektor): eine

über die Synthese verschiedener Amide, Amidiniumsalze und Aminalester durch Reaktion von *N,N*-disubstituierten Säureamiden mit Aminen unter milden Bedingungen sowie eine andere über die Herstellung 2,4-disubstituierter 1,3,5-Triazine. Atrazin und Simazin, zwei 2,4-Diamin-substituierte 1,3,5-Triazine, waren lange als wirksame Herbizide, vor allem beim Maisanbau, im Einsatz, sind aber heute in der EU wegen ihrer Grundwasser gefährdenden Wirkung nicht mehr zugelassen.

Lesen Sie mehr in Heft 10/1962