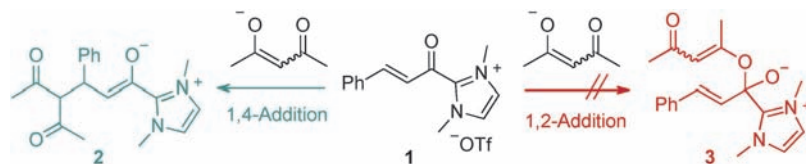


Organokatalyse

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



Nukleophile Addition von Enolen und
Enaminen an α,β -ungesättigte
Acylazoliumionen: Mechanistische
Studien



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 -ungesättigten Acylazoliumions **1** vorgestellt.

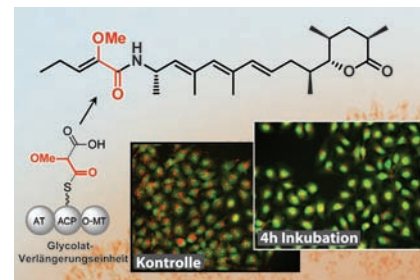
Naturstoffe

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



Pellastoren: 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 Pellastorens 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 Kurzurückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Bei Diels-Alder-Reaktionen ist normalerweise das Dienophil die elektronenarme und das Dien die elektronenreiche 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 verstorbene Jürgen Sauer (Nachruf von Rolf Huisgen in Heft 41/2011) von der Universität München Daten, die „erstmalig die Existenz von Diels-Alder-Additionen mit 'inversen' Elektronenbedarf [beweisen]“, also solchen mit elektronenarmem Dien und elektronenreichem Dienophil. Als Dien wurde dabei Hexachlorcyclopentadien 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 Reaktivitätsfolge von Dienen gegenüber Maleinsäureanhydrid.

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

über die Synthese verschiedener Amidine, 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