

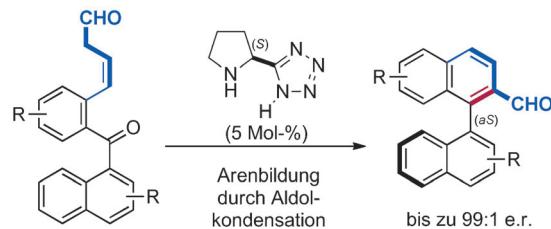


Synthesemethoden

A. Link, C. Sparr\* ————— 5562–5565



Organokatalytische atropselektive Aldolkondensation: Synthese axial-chiraler Biaryle durch Arenbildung



**Den Kopf verdreht!** Eine atroposelektive organokatalytische Aldolkondensation zu tri-*ortho*-substituierten Biarylen wird beschrieben. Dabei gelingt ein effizienter Transfer der stereochemischen Information eines sekundären Amin-Katalysators in die axiale Chiralität der Binaphthyl-Pro-

dukte. Die Reaktion verläuft analog zur aromatischen Polyketid-Biosynthese, wird jedoch durch eine Dienaminbildung ausgelöst. Diese Methode ermöglicht die Synthese von axial-chiralen Biarylen mit bemerkenswerter Atropselektivität.

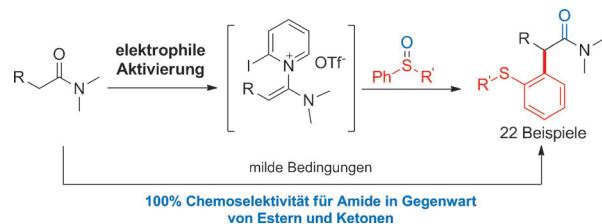


Amidaktivierung

B. Peng, D. Geerdink, C. Farès,  
N. Maulide\* ————— 5566–5570



Chemoselktive intermolekulare  $\alpha$ -Arylierung von Amiden



**Sanft aryliert:** Ein neuer Ansatz für die chemoselektive  $\alpha$ -Arylierung von Amiden wird vorgestellt. Elektrophile Amidaktivierung ermöglicht die regioselektive Einführung von Arylgruppen  $\alpha$ -ständig zu

Amiden – sogar in Gegenwart von Estern und Alkylketonen. Mechanistische Studien unterstreichen einen bemerkenswert subtilen Effekt der gewählten Base auf diese Transformation.

DOI: 10.1002/ange.201404295

## Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Das Corrin ist die zentrale Komponente des Vitamins B12 und unterscheidet sich vom Porphyrin durch das Fehlen einer Methingruppe. Dunitz, Eschenmoser et al. berichten von der Synthese eines Nickelkomplexes eines Corrinderivats mit dem Fernziel der „synthetische[n] Erschließung des Strukturtyps der Corrinverbindungen“. Die Arbeit ist Hans Meerwein zum 85. Geburtstag gewidmet und nutzt mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat eines der von ihm entdeckten Trialkyloxoniumsalze zur Umwandlung von Amid- oder Lactamgruppen in Iminoesterderivate. Diese Arbeiten sollten 1973 in der Totalsynthese von

Vitamin B12 durch die Gruppen um Eschenmoser und Woodward gipfeln.

Eine gründliche Analyse der Reaktivität ambidenter Kationen liefert Siegfried Hünig. Er bezieht sich dabei hauptsächlich auf mesomere Kationen, die von Carbonsäureamiden und -estern abgeleitet sind (auch hier bilden Arbeiten Meerweins die Basis) und die mit Nucleophilen an zwei verschiedenen Positionen reagieren können. Er untersucht die Einflüsse unterschiedlicher Parameter, wie Temperatur und Solvens, auf das Reaktionsergebnis und kann so letztlich eine Reihe von Regeln aufstellen, die

eine Rationalisierung nachfolgender Synthesen auf diesem Gebiet ermöglichen.

Richard Neidlein gelingt mit der Herstellung des instabilen 1,1-Diisonitrilo-methans die Synthese der ersten Verbindung mit mehreren Isonitrilgruppen an einem Kohlenstoffatom, und Emmanuel Vogel berichtet als Beitrag zur Diskussion um die Valenztautomerie zwischen Cyclooctatetraen und Bicyclo[4.2.0]octa-2.4.7-trien über die direkte Herstellung des Bicyclus und dessen Isomerisierung zum Achtring.

*Lesen Sie mehr in Heft 10/1964*