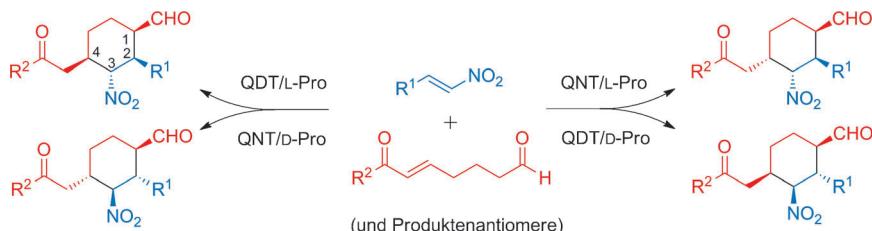


**Carbocyclensynthese**

N. K. Rana, H. Huang,  
J. C.-G. Zhao\* ————— 7749–7753

Highly Diastereodivergent Synthesis of Tetrasubstituted Cyclohexanes Catalyzed by Modularly Designed Organocatalysts



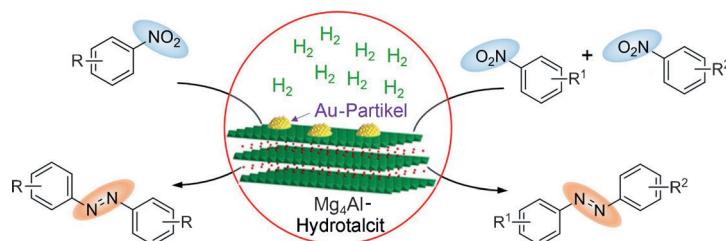
**Stereoisomere nach Maß:** Diastereodivergenz entsteht durch die Kontrolle der Stereoselektivität der einzelnen Schritte einer Michael-Michael-Tandemreaktion. Durch den Einsatz modularer Organokatalysatoren für die Tandemreaktion und

eine anschließende Epimerisierung wurden bis zu 8 von 16 möglichen Stereoisomeren hoch enantio- und diastereoselektiv erhalten. QDT = Chinidin-Thioharnstoff, QNT = Chinin-Thioharnstoff.

**Trägerkatalysatoren**

X. Liu, H. Q. Li, S. Ye, Y. M. Liu, H. Y. He,  
Y. Cao\* ————— 7754–7758

Gold-Catalyzed Direct Hydrogenative Coupling of Nitroarenes To Synthesize Aromatic Azo Compounds



**Ein allgemeiner Ansatz** für die chemo-selektive hydrierende Kupplung von Nitroarenen zu Azoverbindungen nutzt einen Gold-Heterogenkatalysator. Eine bemerkenswerte Synergie zwischen

Metall und Träger erleichtert die Kondensation der Nitroso- und Hydroxylamin-Zwischenprodukte, sodass die gewünschte Umsetzung unter milden Bedingungen hoch selektiv abläuft.

DOI: 10.1002/ange.201404296

## Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

**J**ubiläum: Das erste Metallcarben überhaupt – und der erste Vertreter der Verbindungen, die bald als „Fischer-Carbene“ weltweite Bekanntheit erlangen sollten – wird in Heft 14 des Jahres 1964 vorgestellt. Der Beitrag von E.O. Fischer und A. Maasböl mit dem schlichten Titel „Zur Frage eines Wolfram-Carbonyl-Carben-Komplexes“ beschreibt, wie sich durch Reaktion von  $\text{W}(\text{CO})_6$  mit  $\text{LiCH}_3$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  unter Stickstoff und nachfolgende Methylierung mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  das Produkt

$[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)]$  erhalten lässt. NMR-Spektroskopie erlaubte Rückschlüsse auf seine Struktur: „Diese entspräche einem an den  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Rest gebundenen ‘Methoxymethylcarben’ und damit dem ersten Übergangsmetallkomplex von Carbenen“, wie Fischer erkennt.

Weitere Themen sind die Koordinationschemie vierzähliger, P- und As-haltiger Liganden, die Radikalchemie organischer Schwefelverbindungen sowie

die damals noch recht junge Trenntechnik der Gelpermeationschromatographie, die 1964 aber bereits zu einer wichtigen Methode für die Auf trennung von Molekülen nach ihrer Größe geworden war. Als Gel fand damals wie heute z.B. poröses, mit Epichlorhydrin vernetztes Dextran („Sephadex“) Verwendung.

*Lesen Sie mehr in Heft 14/1964*