

– Für die Messung danken wir Prof. H. Bock und Dipl.-Chem. G. Brähler, Universität Frankfurt.

[4] Prof. B. Krebs, Universität Bielefeld.

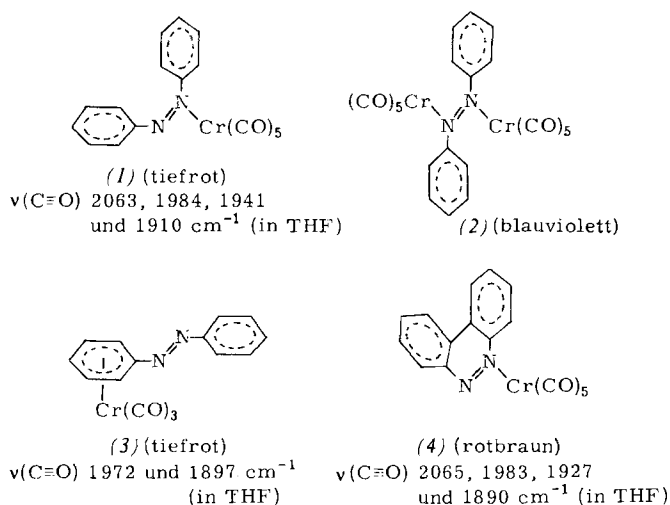
[5] Es ist schwierig, die Kristalle völlig frei von Acetonitril zu bekommen. Sie haben nach dem Umkristallisieren die Zusammensetzung $\text{CF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CN}$. Die zunächst angegebene [Nachr. Chem. Tech. 24, 25 (1976)] Summenformel $\text{CF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_3$ entspricht einem Zersetzungsprodukt.

[6] Anmerkung bei der Korrektur (20. 2. 1976): Unabhängig wurde das S_3N_2^+ -Ion als $\text{S}_3\text{N}_2^+\text{AsF}_6^-$ von R. J. Gillespie, P. R. Ireland u. J. E. Vekres, Can. J. Chem. 53, 3147 (1975), gefunden.

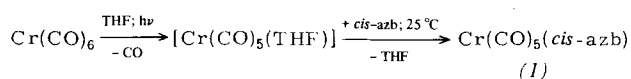
Carbonylchrom-Komplexe des Azobenzols^[1]

Von Max Herberhold und Konrad Leonhard^[*]

Bei der Untersuchung der photo-induzierten und der thermischen Reaktion von Azobenzol (azb) mit Hexacarbonylchrom konnten wir – in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen – drei neuartige Komplexe (1)–(3) isolieren und erstmals ein unterschiedliches Komplexbildungsverhalten von *cis*- und *trans*-Azobenzol beobachten.



Der einkernige Komplex (1) entsteht, wenn *cis*-Azobenzol zu einer photolysierten Tetrahydrofuran(THF)-Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ gegeben wird:



In analoger Weise setzt sich Benzo[*c*]cinnolin, das als starr fixierte Form des *cis*-Azobenzols angesehen werden kann, zu (4)^[2] um. Unter diesen Bedingungen reagiert *trans*-Azobenzol nicht.

(1) ist luftbeständig, aber lichtempfindlich. Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekül-Ion $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{azb})^+$ ($m/e=374$) sämtliche Fragmente $\text{Cr}(\text{CO})_n(\text{azb})^+$ ($n=4-0$). Im Elektronenspektrum von (1) (in *n*-Hexan) ist der charakteristische $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des *cis*-Azobenzols (440 nm) nach 505 nm verschoben; daneben tritt eine neue Absorption bei 390 nm auf.

Die Verbindung (1) ist der erste einkernige Azobenzol-Komplex, in dem der azb-Ligand in der *cis*-Konfiguration vorliegt. Alle bisher röntgenographisch untersuchten Azobenzol-Komplexe^[3a] enthalten stets *trans*-Azobenzol. In einigen Fällen wurde eine katalysierte Isomerisierung von *cis*- zu *trans*-Azobenzol in Gegenwart von Metallkomplexen beobachtet^[3b].

Während *trans*-Azobenzol – ebenso wie *trans*-Azocyclohexan^[4] – mit einer Lösung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ in THF nicht reagiert, bildet sich nach Abziehen des Lösungsmittels bei der Trocknung des Rückstandes im Hochvakuum ein zweikerniger Komplex (2), der im festen Zustand bis ca. 65°C beständig ist. In Gegenwart von Lösungsmitteln zerfällt (2) bereits oberhalb -40°C , wobei reines *trans*-Azobenzol freigesetzt wird (λ_{max} 449 und 316 nm in *n*-Hexan). Bei ca. -20°C kann eine tiefrohe Zwischenstufe [vermutlich $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{trans-azb})$] beobachtet werden. Die Zersetzung von (2) in Benzol ergibt solvens-stabilisierte $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Fragmente, die kurze Zeit beständig sind und zur Darstellung von Pentacarbonylchrom-Komplexen verwendet werden können. Das IR-Spektrum von (2) ($\nu(\text{C}=\text{O})$ 2053, 1963, 1924 und 1894 cm^{-1} in KBr) ist nahezu mit dem des (wesentlich stabileren) Wolframkomplexes $(\text{trans-azb})[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ identisch, der bei der Bestrahlung einer Hexan-Lösung von $\text{W}(\text{CO})_6$ in Gegenwart von *trans*-Azobenzol ausfällt.

Die thermische Reaktion von Azobenzol mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in siedendem Diglyme bei $160-170^\circ\text{C}$ führt unter starker Zersetzung mit ca. 1% Ausbeute zum π -Aren-Komplex (3) ($\text{Fp}=121^\circ\text{C}$); daneben wird Anilin-tricarbonylchrom^[5] (6%) gebildet. (3) ist im Hochvakuum oberhalb 90°C sublimierbar. Im Massenspektrum wird neben dem Molekül-Ion $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{azb})^+$ ($m/e=318$) die sukzessive Abspaltung der drei CO-Liganden und dann die Fragmentierung des π -gebundenen Azobenzols beobachtet. Die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Frequenzen im IR-Spektrum von (3) (1972 und 1897 cm^{-1} in THF) sind denen von Benzol-tricarbonylchrom (1972 und 1890 cm^{-1}) überraschend ähnlich; offenbar übt der Phenylazo-Substituent keinen wesentlichen Einfluß auf die Ladungsdichte im π -gebundenen Benzolring aus. Im ^1H -NMR-Spektrum von (3) sind nur die Protonensignale des koordinierten Rings zu höherem Feld verschoben (Multipletts bei $\tau=3.55$ und 4.12 in $[\text{D}_6]$ -Aceton), während die Signale der freien Phenylgruppe wie für *trans*-Azobenzol selbst bei $\tau=2.1$ und 2.4 auftreten. Bei der Zersetzung von (3) mit Bromwasser wird *trans*-Azobenzol frei.

Arbeitsvorschrift^[6]:

cis-Azobenzol-pentacarbonylchrom (1)

Die Lösung von 0.22 g (1 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 100 ml THF wird bis zur Abspaltung von ca. 25 ml CO ($=1\text{ mmol}$) bestrahlt^[7]. Unter Lichtausschluß gibt man dazu 0.20 g (1.1 mmol) spektroskopisch reines *cis*-Azobenzol. Nach 0.5 h wird das Solvens abgezogen; aus dem Rückstand lassen sich bei 30°C im Hochvakuum nicht umgesetztes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und Azobenzol absublimieren. Das Rohprodukt wird bei -78°C aus THF/Hexan umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 0.20 g (53%), $\text{Fp}=62-65^\circ\text{C}$.

trans-Azobenzol-bis(pentacarbonylchrom) (2)

Zur bis zum Ende der Gasentwicklung bestrahlten^[7] THF-Lösung von 0.44 g (2 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden 0.18 g (1 mmol) käufliches Azobenzol gegeben. Das Solvens wird abgezogen, der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das blauviolette Rohprodukt wird bei ca. -45°C in wenig THF aufgenommen; nach Zugabe von Pentan kristallisiert (2) bei -78°C aus. Nach mehrmaligem Waschen mit Pentan bei -78°C wird der Komplex bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.14 g (25%).

Eingegangen am 1. Dezember 1975 [Z 374]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 58448-96-7 / (2): 58448-97-8 / (3): 58448-98-9.

[*] Doz. Dr. M. Herberhold und Dr. K. Leonhard
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
 Arcisstraße 21, 8000 München 2

[1] Übergangsmetallkomplexe mit N-haltigen Liganden, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem

Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 9. Mitteilung: M. Herberhold u. W. Bernhagen, Z. Naturforsch. 29b, 801 (1974).

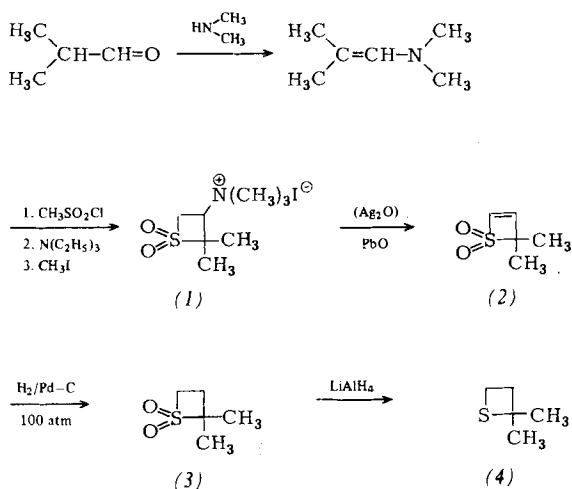
- [2] M. Koori u. J. F. Nixon, J. Organometal. Chem. 76, C 29 (1974).
 [3] Vgl. a) G. P. Khare, R. G. Little, J. T. Veal u. R. J. Doedens, Inorg. Chem. 14, 2475 (1975); S. D. Ittel u. J. A. Ibers, J. Organometal. Chem. 74, 121 (1974); zit. Lit.; b) S. D. Ittel u. J. A. Ibers, Inorg. Chem. 14, 1183 (1975); zit. Lit.
 [4] G. Huttner, H.-G. Schmid, H. Willenberg u. Th. Stark, J. Organometal. Chem. 94, C 3 (1975).
 [5] E. O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Fröhlich, J. P. Mortensen u. W. Semmlinger, Chem. Ber. 91, 2763 (1958); B. Nicholls u. M. C. Whiting, Proc. Chem. Soc. 1958, 152; J. Chem. Soc. 1959, 551.
 [6] Die Elementaranalyse ergab für alle Komplexe korrekte Werte. Die zu (1) sowie (2) analogen Verbindungen des Molybdäns und Wolframs wurden ebenfalls dargestellt.
 [7] Quecksilber-Hochdrucklampe, Original Hanau, Q 700.

Über das Mustelan, den Analdrüsenstinkstoff des Nerzes (*Mustela vison*) und Iltisses (*Mustela putorius*)^[**]

Von Hermann Schildknecht, Ingrid Wilz, Franz Enzmann, Norbert Grund und Manfred Ziegler^[*]

Wir haben die wohlfeilen Hinterleiber von Nerzen aufgearbeitet, um aus den Analdrüsen den für die Tierarten der Marderfamilie (*Mustelidae*) typischen Stinkstoff zu gewinnen^[1]. Aus der gelben bis grünen Paste des haselnußgroßen Sekretreservoirs der Analbeutel erhielten wir durch präparative Gaschromatographie an einer 30proz. belegten Apiezon-L-Säule (25.4 cm × 0.95 cm) im Temperaturprogramm von 136 bis 236°C aus 450 Analbeuteln 255 mg der penetrant riechenden Hauptkomponente Mustelan.

Mustelan, Kp = 115°C, leicht beweglich und farblos, ergab elementaranalytisch und massenspektrometrisch die Summenformel C₅H₁₀S. Die absorptionsspektrometrischen Daten und besonders das Ergebnis der Elektronenbrennanalyse^[2] mit den Fragmenten 1-Isopentanthiol, Isopropylalkohol, Ethanol und Ethylen ließen vermuten, daß 2,2-Dimethylthietan (4) der Nerzstinkstoff ist. Diese Analyse wurde durch Entschwefelung mit Raney-Nickel zu Isopentan bestätigt. Im 60-MHz-¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS = 0) des Mustelans (4) fanden wir ein Singulett bei 1.53 (6H) und zwei Multipletts eines AA'BB'-Systems bei ca. 2.68 und ca. 3.0 ppm (je 2H); sie gehören zu den Methylengruppen im Ring. Den endgültigen Strukturbeweis brachte die Synthese^[3].

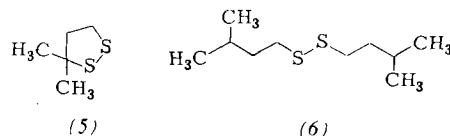


[*] Prof. Dr. H. Schildknecht, Dr. I. Wilz, Dr. F. Enzmann, Dr. N. Grund und Prof. Dr. M. Ziegler
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Der beste Weg schien über das Thietan-1,1-dioxid (3) zu führen, das man leicht zum Thietan (4) reduzieren kann. Aber erst als es gelang, das Salz (1) mit dem billigeren PbO anstelle von Ag₂O abzubauen, war es möglich, eine für Testzwecke ausreichende Menge (4) rein darzustellen. Die röntgenographische Strukturbestimmung von (3) ergab, daß der Thietanring erwartungsgemäß nicht eben ist^[4]. Für die Darstellung größerer Mengen Mustelan eignet sich besonders die neue Synthese von Mayer^[5].

Bei der gaschromatographischen Trennung des Analsekretes des Nerzes gewannen wir noch 20 mg dunkelgelbes polymerisationsfreudiges Öl, dessen IR-Spektrum bis auf eine zusätzliche Bande bei 993 cm⁻¹ dem Spektrum von (4) sehr ähnlich ist. Vor allem aufgrund der massenspektrometrischen Analyse – speziell der Basis-Massenlinie bei m/e = 69 (M⁺ – 65) – erwies sich diese Fraktion als 3,3-Dimethyl-1,2-dithiolan (5). Das isomere 4,4-Dimethyl-Derivat konnte durch UV-spektroskopischen Vergleich von (5) mit fünf weiteren Dithiolanen ausgeschlossen werden.



Neben (4) und (5) isolierten wir (Retentionszeit 14 min bei 243°C) eine Verbindung mit mercaptanartigem Geruch, die wir aufgrund des Massenspektrums als Diisopentylsulfid (6) ansehen. Schließlich haben wir aus den Stinkdrüsen des Nerzes neben einem nicht näher charakterisierten Kohlenwasserstoff C₁₀H₂₀ Indol isoliert.

Die Geruchsstoffe von Wiesel (*M. erminea* L.) und Iltis (*M. putorius* L.) wurden gaschromatographisch mit denen des Nerzes verglichen. Im Wiesel wurden Indol und der Kohlenwasserstoff C₁₀H₂₀, im Iltis dazu noch (4), (5) und (6) gefunden.

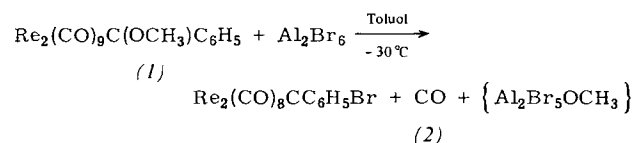
Eingegangen am 14. Januar 1976 [Z 385]

- [1] I. Wilz, Dissertation, Universität Heidelberg 1967.
 [2] H. Schildknecht in F. Korte: Methodicum Chemicum. Bd. 1, Teil 1. Thieme, Stuttgart 1973, S. 524.
 [3] N. Grund, Dissertation, Universität Heidelberg 1972.
 [4] M. L. Ziegler, J. Weiß, H. Schildknecht, N. Grund u. H. E. Sasse, Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 1702.
 [5] C. Mayer, Helv. Chim. Acta 57, 2514 (1974).

μ-Bromo-μ-phenylmethylidin-bis(tetracarbonylrhenium)^[1]

Von Ernst Otto Fischer, Gottfried Huttner, Tassilo Lothar Lindner, Albin Frank und Fritz Roland Kreißl^[*]

Bei der Umsetzung von Phenylmethoxycarbonyl-nonacarbonyldirhenium (1)^[2] mit Aluminiumbromid beobachteten wir Abspaltung der CH₃O-Gruppe, Eliminierung eines CO-Moleküls und Eintritt eines Br-Atoms in den Komplex:



[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Doz. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. T. L. Lindner, Dipl.-Chem. A. Frank und Dr. F. R. Kreißl
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
 Arcisstraße 21, 8000 München 2