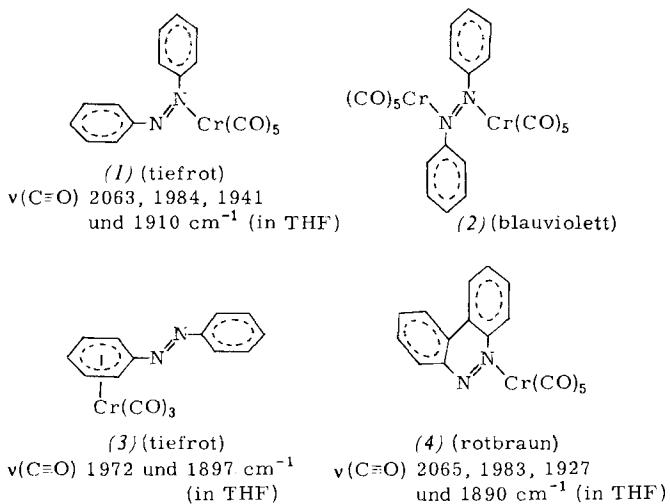


- Für die Messung danken wir Prof. H. Bock und Dipl.-Chem. G. Brähler, Universität Frankfurt.
- [4] Prof. B. Krebs, Universität Bielefeld.
- [5] Es ist schwierig, die Kristalle völlig frei von Acetonitril zu bekommen. Sie haben nach dem Umkristallisieren die Zusammensetzung  $\text{CF}_3\text{N}_2\text{S}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CN}$ . Die zunächst angegebene [Nachr. Chem. Tech. 24, 25 (1976)] Summenformel  $\text{CF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_3$  entspricht einem Zersetzungsprakt.
- [6] Anmerkung bei der Korrektur (20. 2. 1976): Unabhängig wurde das  $\text{S}_3\text{N}_2^+$ -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.

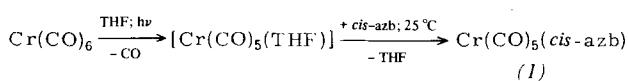
## Carbonylchrom-Komplexe des Azobenzols<sup>[1]</sup>

Von Max Herberhold und Konrad Leonhard<sup>[\*]</sup>

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 beobachteten.



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)<sup>[2]</sup> 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 Azobenzolkomplex, in dem der azb-Ligand in der *cis*-Konfiguration vorliegt. Alle bisher röntgenographisch untersuchten Azobenzolkomplexe<sup>[3a]</sup> enthalten stets *trans*-Azobenzol. In einigen Fällen wurde eine katalysierte Isomerisierung von *cis*- zu *trans*-Azobenzol in Gegenwart von Metallkomplexen beobachtet<sup>[3b]</sup>.

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

Während *trans*-Azobenzol – ebenso wie *trans*-Azocyclohexan<sup>[4]</sup> – 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 ( $\lambda_{\text{max}}$  449 und 316 nm in n-Hexan). Bei ca. –20°C kann eine tiefrote Zwischenstufe [vermutlich  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -*(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) ( $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  2053, 1963, 1924 und 1894  $\text{cm}^{-1}$  in KBr) ist nahezu mit dem des (wesentlich stabileren) Wolfraumkomplexes *(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°C führt unter starker Zersetzung mit ca. 1% Ausbeute zum  $\pi$ -Aren-Komplex (3) ( $\text{Fp}=121^\circ\text{C}$ ); daneben wird Anilin-tricarbonylchrom<sup>[5]</sup> (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  $\pi$ -gebundenen Azobenzols beobachtet. Die  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Frequenzen im IR-Spektrum von (3) (1972 und 1897  $\text{cm}^{-1}$  in THF) sind denen von Benzol-tricarbonylchrom (1972 und 1890  $\text{cm}^{-1}$ ) überraschend ähnlich; offenbar übt der Phenylazo-Substituent keinen wesentlichen Einfluß auf die Ladungsdichte im  $\pi$ -gebundenen Benzolring aus. Im  $^1\text{H-NMR}$ -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<sup>[6]</sup>:

*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 mmol) bestrahlt<sup>[7]</sup>. 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<sup>[7]</sup> 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%).

Ein eingegangen am 1. Dezember 1975 [Z 374]

CAS-Registry-Nummern:

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

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

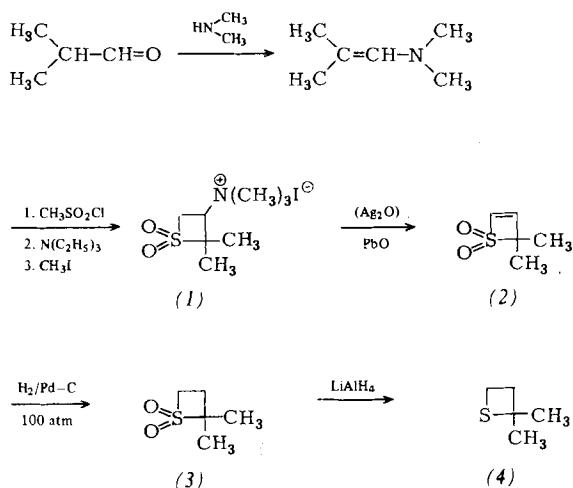
- Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 9. Mitteilung: *M. Herberhold u. W. Bernhagen, Z. Naturforsch. 29b, 801 (1974).*
- [2] *M. Kooti u. J. F. Nixon, J. Organometal. Chem. 76, C 29 (1974).*
- [3] Vgl. a) *G. P. Khare, R. G. Little, J. T. Veal u. R. J. Doedens, Inorg. Chem. 14, 2475 (1975); 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 Analdrüsentrinkstoff des Nerzes (*Mustela vison*) und Iltisses (*Mustela putorius*)<sup>[\*\*]</sup>

Von Hermann Schildknecht, Ingrid Wilz, Franz Enzmann, Norbert Grund und Manfred Ziegler<sup>[\*]</sup>

Wir haben die wohlfeilen Hinterleiber von Nerzen aufgearbeitet, um aus den Analdrüsen den für die Tierarten der Marderfamilie (*Mustelidae*) typischen Stinkstoff zu gewinnen<sup>[1]</sup>. 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,  $K_p = 115^\circ\text{C}$ , leicht beweglich und farblos, ergab elementaranalytisch und massenspektrometrisch die Summenformel  $C_5H_{10}S$ . Die absorptionsspektrometrischen Daten und besonders das Ergebnis der Elektronenbrenzanalyse<sup>[2]</sup> mit den Fragmenten 1-Isopentanthiol, Isopropylalkohol, Ethanol und Ethen ließen vermuten, daß 2,2-Dimethylthietan (4) der Nerzstinkstoff ist. Diese Analyse wurde durch Entschwefelung mit Raney-Nickel zu Isopentan bestätigt. Im 60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , TMS = 0) des Mustelans (4) fanden wir ein Singulett bei 1.53 (6 H) und zwei Multiplets eines AA'BB'-Systems bei ca. 2.68 und ca. 3.0 ppm (je 2 H); sie gehören zu den Methylengruppen im Ring. Den endgültigen Strukturbeweis brachte die Synthese<sup>[3]</sup>.



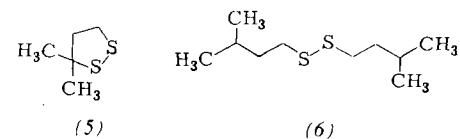
[\*] Prof. Dr. H. Schildknecht, Dr. I. Wilz, Dr. F. Enzmann, Dr. N. Grund und Prof. Dr. M. Ziegler

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  $\text{Ag}_2\text{O}$  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<sup>[4]</sup>. Für die Darstellung größerer Mengen Mustelan eignet sich besonders die neue Synthese von Mayer<sup>[5]</sup>.

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  $993\text{ cm}^{-1}$  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  $243^\circ\text{C}$ ) eine Verbindung mit mercaptanartigem Geruch, die wir aufgrund des Massenspektrums als Diisopentyl-disulfid (6) ansehen. Schließlich haben wir aus den Stinkdrüsen des Nerzes neben einem nicht näher charakterisierten Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{20}$  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  $C_{10}H_{20}$ , im Iltis dazu noch (4), (5) und (6) gefunden.

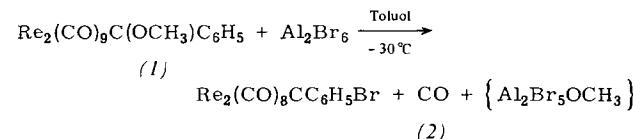
Eingegangen am 14. Januar 1976 [Z 385]

- [1] I. Wilz, Dissertation, Universität Heidelberg 1967.
- [2] H. Schildknecht in F. Korte: Methodicum Chimicum. 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).

## $\mu$ -Bromo- $\mu$ -phenylmethyldin-bis(tetra-carbonylrhenium)<sup>[1]</sup>

Von Ernst Otto Fischer, Gottfried Huttner, Tassilo Lothar Lindner, Albin Frank und Fritz Roland Kreißl<sup>[\*]</sup>

Bei der Umsetzung von Phenylmethoxycarben-nonacarbonylidrhenium (1)<sup>[2]</sup> mit Aluminiumbromid beobachteten wir Abspaltung der  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe, Eliminierung eines  $\text{CO}$ -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