

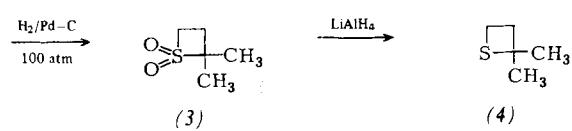
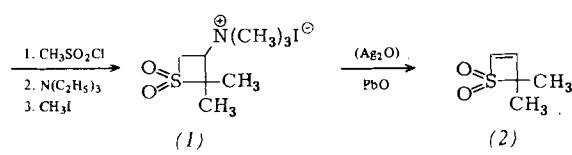
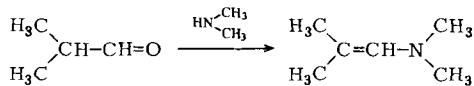
- Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 9. Mitteilung: *M. Herberhold u. W. Bernhagen, Z. Naturforsch.* 29B, 801 (1974).
- [2] *M. Kooti u. J. F. Nixon, J. Organometal. Chem.* 76, C 29 (1974).
- [3] Vgl. a) *G. P. Khare, R. G. Little, J. T. Veal u. R. J. Doedens, Inorg. Chem.* 14, 2475 (1975);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

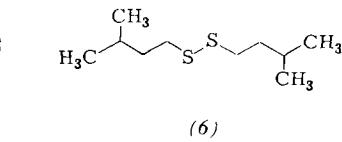
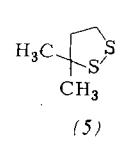
Wir haben die wohlfeilen Hinterleiber von Nerzen aufgearbeitet, um aus den Analdrüsen den für die Tierarten der Marderfamilie (*Mustelidae*) typischen Stinkstoff zu gewinnen<sup>[1]</sup>. Aus der gelben bis grünen Paste des haselnußgroßen Sekretreservoirs der Analbeutel erhielten wir durch präparative 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>.



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  $m/e = 69 (\text{M}^+ - 65)$  – 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.

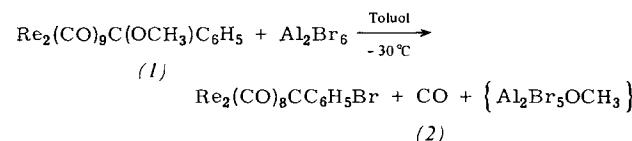
Eingegangen am 14. Januar 1976 [Z 385]

- [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 Phenylmethoxycarbene-nonacarbonylidrhenium (1)<sup>[2]</sup> mit Aluminiumbromid beobachteten wir Abspaltung der  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe, Eliminierung eines CO-Moleküls und Eintritt eines Br-Atoms in den Komplex:



[†] 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.

[†] 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

Für die Struktur der neuen Verbindung (2) kam sowohl die Ausbildung eines Bromo- und eines Phenylcarbinliganden unter Beibehaltung der Rhenium-Rhenium-Bindung als auch die Verknüpfung zweier Tetracarbonylrhenium-Fragmente über eine Bromo- und eine Phenylmethylidin-Brücke in Frage. Die Röntgen-Strukturanalyse [956 unabhängige Reflexe („Syntex P21“); Lösung mit „Syntex XTL“ ( $R_1=0.057$ )] des Komplexes verifizierte die zweite Alternative, insbesondere den brückenbildenden  $C_6H_5C$ -Liganden mit  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoffatom (vgl. Abb. 1). Zellparameter: Raumgruppe  $P21/c$ ;  $a = 1330.9$ ,  $b = 1083.9$ ,  $c = 1817.1$  pm;  $\beta = 134.6^\circ$ ;  $V = 1866.1 \cdot 10^6$  pm $^3$ ;  $Z = 4$ ;  $d_{ber} = 2.725$  g cm $^{-3}$ .

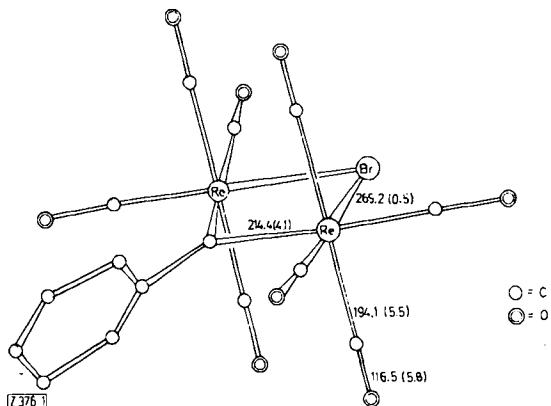


Abb. 1. Molekülstruktur von  $Re_2(CO)_8(CC_6H_5)Br$  (2).

Der viergliedrige  $ReBrReC$ -Ring in (2) unterscheidet sich von den in Bis( $\mu$ -trimethylsilylmethylidin)-tetrakis(trimethylsilylmethyl)diniob[<sup>3</sup>] und Di- $\mu$ -ethoxycarbonylmethylidin-bis(tetracarbonylmangan)[<sup>4</sup>] gefundenen MCMC-Ringen auch dadurch, daß die erstmals einfach vorhandene Methylidin-Brücke zwischen den beiden Koordinationszentren einen heteroatomfreien Substituenten aufweist. Der  $Re-C$ -Abstand beträgt 214.4(4.1) pm, ist also um 14 pm kürzer als eine berechnete  $Re-C$ -Einfachbindung (Kovalenzradien:  $Re = 151$  pm<sup>[5]</sup>,  $C = 77$  pm). Wie erwartet, ist der  $Re-Br$ -Abstand länger als in  $Re_3Br_9$  (254.3 pm, Rhenium als  $Re^{3+}$ <sup>[6]</sup>), mit 265.2(0.5) pm entspricht er der Summe der Einfachbindungsradien ( $Br = 114$  pm). Beide Brückenatome befinden sich ungefähr in der Ebene der äquatorialen Carbonylgruppen. Der Phenylring ist gegenüber dieser Ebene um  $72^\circ$  verdreht.

Die Ergebnisse der Totalanalyse sowie IR-,  $^1H$ -NMR-,  $^{13}C$ -NMR- und massenspektroskopischer Untersuchungen sind mit diesem Befund in Einklang. – Im IR-Spektrum (in n-Hexan) der Verbindung (2) treten im Bereich der  $\nu_{CO}$ -Schwingungen vier Banden bei 2081 m, 2023 sst, 2013 st und 1953 st cm $^{-1}$  auf. – Bei der  $^1H$ -NMR-Messung beobachtet man für die Phenylprotonen zwei Multiplets im Intensitätsverhältnis 3:2 bei 7.50 und 6.84 ppm (in  $CD_2Cl_2$ ,  $-20^\circ C$ , int. TMS). – Das  $^1H$ -entkoppelte  $^{13}C$ -NMR-Spektrum (in  $CD_2Cl_2$ ,  $-20^\circ C$ , bez. auf  $CD_2Cl_2 = 54.16$  ppm) enthält insgesamt sieben Signale: vier im Carbonyl-, drei im Aromatenbereich. Das Signal bei 201.20 ppm ordnen wir dem Brückenkohlenstoffatom zu, den Carbonylkohlenstoffatomen drei Signale bei 186.85, 186.10 und 185.88 ppm, den Phenylkohlenstoffatomen die übrigen bei 129.78, 127.84 und 110.69 ppm. – Im Massenspektrum erscheint das Molekül-Ion bei  $m/e = 768$  (bez. auf  $^{187}Re$  und  $^{81}Br$ , Ionenquelle TO4, 50 eV).

#### Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff und mit getrockneten (Na,  $P_4O_{10}$ ) sowie  $N_2$ -gesättigten Lösungsmitteln auszuführen. – 1.00 g (1.34 mmol) (1) und 0.72 g (1.34 mmol)  $Al_2Br_6$  werden bei  $-30^\circ C$  in 10 ml Toluol 30 min gerührt. Bei  $-70^\circ C$

wird unverbrauchtes  $Al_2Br_6$  mit Methanol zersetzt und die Lösung dekantiert. Der Komplex (2) im Rückstand wird durch Chromatographie in Methylenechlorid/Pentan an Kieselgel gereinigt und aus Methylenechlorid/Diethylether umkristallisiert: Schwarze Kristalle, Zersetzung oberhalb  $108^\circ C$ ; Ausbeute 0.5 g (49%).

Eingegangen am 22. Dezember 1975 [Z 376]

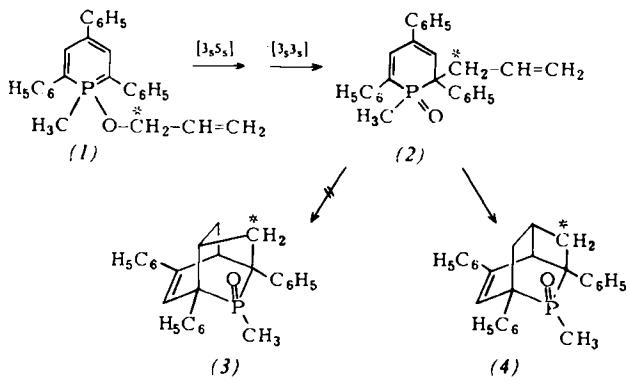
CAS-Registry-Nummern:  
 $Re_2(CO)_8(C(OCH_3)_2)_2$ : 38855-78-6 /  $Al_2Br_6$ : 18898-34-5 /  
 $Re_2(CO)_8(CC_6H_5)Br$ : 58384-14-8.

- [1] Übergangsmetall-Carben-Komplexe, 87. Mitteilung. – 86. Mitteilung: H. Brunner, J. Doppelberger, E. O. Fischer u. M. Lappus, J. Organometal. Chem., im Druck.
- [2] E. O. Fischer, E. Offhaus, J. Müller u. D. Nörthe, Chem. Ber. 105, 3027 (1972).
- [3] F. Hug, W. Mowat, A. C. Skapski u. G. Wilkinson, Chem. Commun. 1971, 1477.
- [4] W. A. Herrmann, Angew. Chem. 86, 895 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 812 (1974).
- [5] N. I. Gapotchenko, N. V. Alekseev, N. E. Kolobova, K. N. Anisimov, I. A. Ronova u. A. A. Johansson, J. Organometal. Chem. 35, 319 (1972).
- [6] F. A. Cotton u. S. J. Lippard, Inorg. Chem. 4, 59 (1965).

#### Röntgen-Strukturanalyse von 6-Methyl-6-oxo-3,5,7-triphenyl-6 $\lambda^5$ -phosphatricyclo[3.3.1.0<sup>2,7</sup>]non-3-en, dem Produkt ungewöhnlicher intramolekularer Reaktionen

Von Werner J. Seifert, Ortwin Schaffer und Karl Dimroth<sup>[\*]</sup>  
 Professor H. H. Inhoffen zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei der Untersuchung der Umlagerungsreaktionen von Derivaten des  $\lambda^5$ -Phosphorins fanden wir, daß beim Erhitzen von 1-Allyloxy-1-methyl-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (1) das über eine [3,5<sub>s</sub>]- und nachfolgende [3<sub>s</sub>3<sub>s</sub>]-Umlagerung entstehende Phospha-2,4-cyclohexadien-Derivat (2) sich in siedendem Toluol schließlich in das beständige, gut kristallisierende Produkt einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion umwandelt. Aufgrund des komplizierten  $^1H$ -NMR-Spektrums konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob es sich hierbei um das Fünfring-Derivat (3) oder das Vierring-Derivat (4) handelt<sup>[1]</sup>. Intramolekulare [4+2]-Cycloaddukte wurden bisher bei Allyl-phenyl-ether-Umlagerungen zwar als Zwischenstufen postuliert, jedoch nicht nachgewiesen<sup>[2]</sup>; nur bei der thermischen Umlagerung von Propargyl-phenyl-ethern wurden sie isoliert<sup>[3]</sup>. Beim Erhitzen von 7-Allyloxy-cycloheptatrien wurde ein Gemisch tricyclischer Reaktionsprodukte verschiedener Ringgröße gefunden<sup>[4]</sup>.



[\*] Prof. Dr. K. Dimroth  
 Fachbereich Chemie der Universität  
 Lahmberge, 3550 Marburg  
 Dr. W. J. Seifert  
 z.Z. 6182 Cottle Road, 6, San Jose, Calif. 95123 (USA)  
 Dr. O. Schaffer  
 BASF AG, 6700 Ludwigshafen