

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

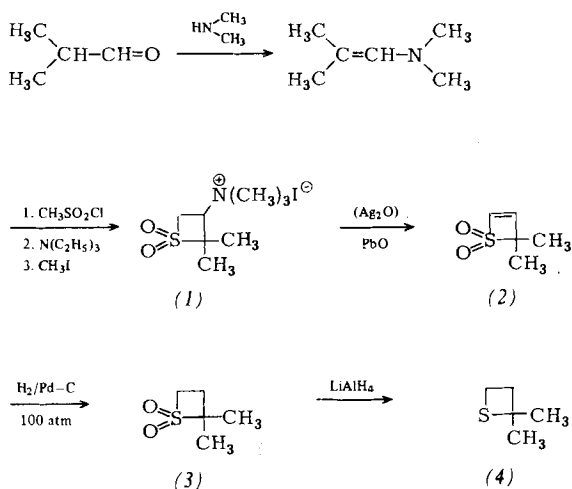
- [2] M. Koori u. J. F. Nixon, J. Organometal. Chem. 76, C 29 (1974).
 [3] Vgl. a) G. P. Khare, R. G. Little, J. T. Veal u. R. J. Doedens, Inorg. Chem. 14, 2475 (1975); S. D. Ittel u. J. A. Ibers, J. Organometal. Chem. 74, 121 (1974); zit. Lit.; b) S. D. Ittel u. J. A. Ibers, Inorg. Chem. 14, 1183 (1975); 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].

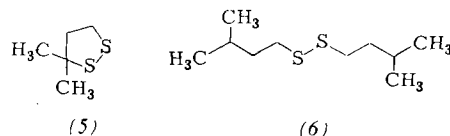


[*] Prof. Dr. H. Schildknecht, Dr. I. Wilz, Dr. F. Enzmann, Dr. N. Grund und Prof. Dr. M. Ziegler
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg 1

[**] 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.

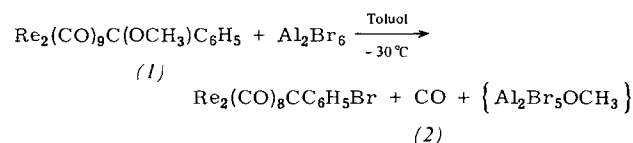
Eingegangen am 14. Januar 1976 [Z 385]

- [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 Phenylmethoxycarben-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