

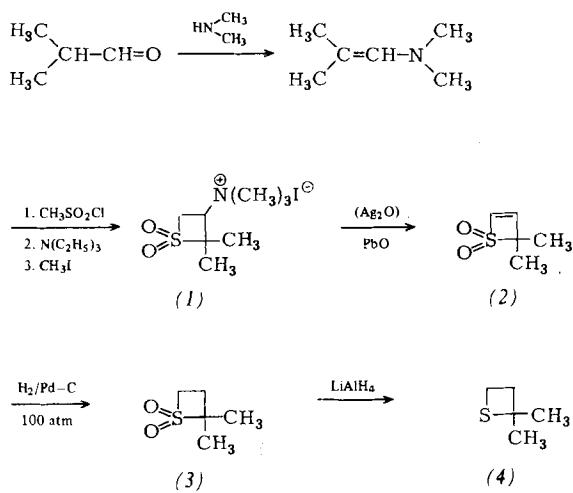
- Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 9. Mitteilung: *M. Herberhold u. W. Bernhagen, Z. Naturforsch. 29b, 801 (1974).*
- [2] *M. Kooti u. J. F. Nixon, J. Organometal. Chem. 76, C 29 (1974).*
- [3] Vgl. a) *G. P. Khare, R. G. Little, J. T. Veal u. R. J. Doedens, Inorg. Chem. 14, 2475 (1975);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



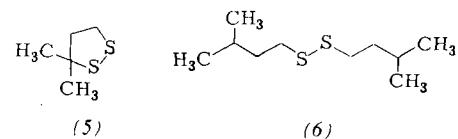
[\*] Prof. Dr. H. Schildknecht, Dr. I. Wilz, Dr. F. Enzmann, Dr. N. Grund und Prof. Dr. M. Ziegler

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  $\text{PbO}$  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  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$  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  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ , im Iltis dazu noch (4), (5) und (6) gefunden.

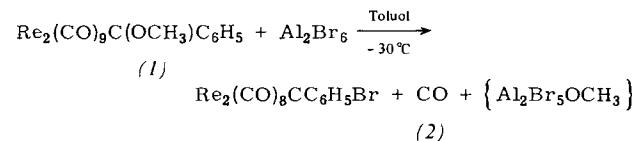
Eingegangen am 14. Januar 1976 [Z 385]

- [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-nonacarbonylrhenium (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