Abb. 2. RBW in Abhängigkeit vom linearen Energietransfer. Die auf gleichen biologischen Effekt bezogenen RBW-Werte gelten für den geradlinigen Anfangsteil der Dosiswirkungskurven. v = kritische Anzahl der Ionenpaare; i = Dichte der Primärisationen längs der Teilchenbahn (Maß des LET); l = mittlere Bahnlänge im Treffbereich je Teilchendurchgang.

schweren Treffern praktisch ausschließlich längs derselben Teilchenbahn erfolgt. Die RBW-Werte für $v=2, 3, 4, 5$ sind nach Gl. (10), für $v=12, 18$ nach Gl. (7), (8) mit $j=4, 6$, entsprechend einer mittleren Häufigkeit von 3 Ionenpaaren je Primärisation berechnet worden. Das RBW-Maximum wurde in allen Fällen = 1 gesetzt. Man entnimmt der Abb. 1, daß sich die Lage des RBW-Maximums für zunehmende Werte von v immer weiter nach höheren Werten von il verschiebt. So liegt z. B. das Maximum für $v=4$ etwa bei $il=2$, das Maximum für $v=5$ etwa bei $il=3$, also bei einem relativ höheren Wert des linearen Energietransfers. Das Maximum selbst ist mit zunehmendem v zunehmend deutlicher ausgeprägt.

NOTIZEN

Photochemische Darstellung von Cyclopentadienylmangandicarbonyltolan

Von W. STROHMEIER UND D. VON HOBE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg
(Z. Naturforsch. **16 b**, 402–403 [1961]; eingegangen am 16. März 1961)

In Fortführung unserer Versuche zur *photochemischen* Darstellung von Derivaten der Metallcarbonyle¹ untersuchten wir auch, ob π -Elektronendonatoren wie Acetylen und seine Derivate mit Metallcarbonylen oder deren Derivaten reagieren. Dabei zeigte sich, daß bei der UV-Bestrahlung einer Cyclohexanlösung von Cyclopentadienylmangantricarbonyl, der Tolan beigegeben war, Kohlenmonoxyd abgespalten wurde und sich Cyclopentadienylmangandicarbonyltolan

gebildet hatte, welches in Form einer braunen, luftbeständigen Substanz isoliert werden konnte. Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich; die Lösungen werden aber von Luft rasch zersetzt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 104–105° (Kofler-Bank), der Sublimationspunkt im Hochvakuum bei 80–90° (unter starker Zersetzung).

Bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung wird in geringer Menge ein dunkelviolettes Produkt isoliert, dessen rotviolette Heptanlösung an der Luft wochenlang beständig ist. Diese Verbindung konnte noch nicht identifiziert werden. (Kohlenstoffgehalt: 89,7%; Schmp. 222°.)

Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5$: 412 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (2,3 mMole) und 283 mg $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ (1,38 mMole), gelöst in 25 cm³ Cyclohexan wurden mit der schon beschriebenen Versuchsanordnung² bis zur Abspaltung von 1,50 mMolen CO bestrahlt. Nach dem Abfiltrieren eines, bei der Reaktion ausgefallenen Produktes (~ 30 mg) wurde die Lösung an Aluminiumoxyd chromatographiert (GIULINI, Aktivitätsstufe II). Alle Operationen müssen unter Stickstoff ausgeführt werden, das Al_2O_3 wird im Hochvakuum entgast, dann mit N_2 belegt und unter N_2 -Gas mit Cyclohexan eingeschwenkt. Zunächst wurde mit Petroläther eluiert. Es bildeten sich eine schneller laufende gelbe und eine langsam laufende violette Zone. Nachdem sich die Zonen getrennt hatten, eluierte man zur Erhöhung der Wanderungsgeschwindigkeit mit Petroläther-Benzol 1 : 1 die gelbe Zone und mit Benzol die violette Zone aus der Säule heraus. Nach dem Eindampfen des gelben Eluats im Vakuum blieb im Kolben ein schmieriger, brauner Rückstand. Der Kolben wurde an eine Hochvakuum-Apparatur angesetzt und bei 50° Badtemperatur während 2 Stdn. das noch in geringer Menge vorhandene Tolan heraussublimiert. Zur Erhaltung eines analysenreinen Produktes mußte der nun festgewordene Kolbeninhalt in etwas Petroläther gelöst und unter peinlichstem Luftausschluß über eine Fritte filtriert werden. Der Kolben mit dem Filtrat wurde an die Hochvakuum-Apparatur angesetzt, das Lösungsmittel abgezogen und der feste Rückstand nochmals bei 45° Badtemperatur 2 Stdn. im Hochvakuum erwärmt. Ausbeute: 165 mg (34%). Schmp. 104–105° (Kofler-Bank).

¹ W. STROHMEIER u. KL. GERLACH, Chem. Ber. **93**, 2087 [1960]; Z. Naturforsch. **15 b**, 413, 622, 675 [1960]; W. STROHMEIER, G. MATTHIAS u. D. VON HOBE, Z. Naturforsch. **15 b**, 813 [1960]; W. STROHMEIER, KL. GERLACH u. G. MATTHIAS,

Z. Naturforsch. **15 b**, 621 [1960]; W. STROHMEIER, KL. GERLACH u. D. VON HOBE, Chem. Ber. **94**, 164 [1961].

² W. STROHMEIER u. KL. GERLACH, Chem. Ber. **94**, 398 [1961].

Analyse von $C_5H_5Mn(CO)_2C_6H_5C_2C_6H_5$ (354,3):

Ber. C 71,19 H 4,27 Mn 15,5.

Gef. C 70,95 H 4,25 Mn 15,2.

Beim Eindampfen des rotvioletten Eluats im Vakuum wurden 15 mg einer dunkelvioletten Substanz erhalten.

deren Kohlenstoff-Gehalt bei 89,7% und deren Schmp. bei 222° lag.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Additionsverbindungen von Borhalogeniden mit Trialkylphosphinen

Von ERHARD SIRTIL und ANNEMARIE ADLER

Forschungslaboratorium der Siemens & Halske AG., München

(Z. Naturforschg. 16 b, 403 [1961]; eingegangen am 15. März 1961)

Bekanntlich weisen die 1:1-Additionsverbindungen des Trimethylamins mit verschiedenen Borverbindungen eine beachtliche Beständigkeit auf. So liegt z. B. der Schmp. von $BH_3 \cdot N(CH_3)_3$ ¹ bei 94°, der von $BF_3 \cdot N(CH_3)_3$ ² bei 150° und der von $BCl_3 \cdot N(CH_3)_3$ ³ bei 244°. Unsere Untersuchungen an Bortrichlorid und -tribromid zeigten, daß auch Trialkylphosphine in der Lage sind, stabile Verbindungen gleichen Typs einzugehen.

So reagieren Bortrichlorid und Trimethylphosphin noch unterhalb -78° heftig unter Bildung einer feinkristallinen, weißen Masse, die durch Abpumpen der überschüssigen Komponente leicht in reinem Zustand erhalten werden kann. In etwas milderer Form — aber auch noch unterhalb 0° — verlaufen die Umsetzungsreaktionen bei Bortrichlorid-Triäthylphosphin, Bortribromid-Trimethylphosphin und Bortribromid-Triäthylphosphin.

Sämtliche erhaltenen Verbindungen sind — im Gegensatz zu den Ausgangssubstanzen — recht beständig gegenüber Feuchtigkeit bzw. Sauerstoff. Sie sind in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht merklich löslich, lassen sich jedoch aus Aceton-Wasser gut umkristallisieren. Die Umsublimation bei vermin-

dertem Druck ist als weitere Reinigungsmethode zu nennen. Ein kurzes Aufschmelzen läßt die Präparate selbst an der Luft praktisch unverändert. Die Analyse der durch Umkristallisation oder Vakuum-Sublimation gereinigten Substanzen ergab in jedem Falle eine Bestätigung der Formel $BX_3 \cdot PR_3$ ($X = Cl, Br$; $R = CH_3, C_2H_5$)^{*}.

Die meist nadelförmig ausgebildeten Kristalle scheinen nach Debye-Scherrer-Aufnahmen und mikroskopischen Beobachtungen einer Klasse niedriger Symmetrie anzugehören. In der nachfolgenden Tabelle sind die Schmelzpunkte (nach Thiele) der einzelnen Substanzen aufgeführt.

	[°C]
$BCl_3 \cdot P(CH_3)_3$	242
$BBr_3 \cdot P(CH_3)_3$	256
$BCl_3 \cdot P(C_2H_5)_3$	71
$BBr_3 \cdot P(C_2H_5)_3$	110

Tab. 1. Schmelzpunkt (nach Thiele) der einzelnen Substanzen.

Die verwendeten Borhalogenide wurden durch Umsetzung von Kaliumtetrafluoroborat mit Aluminiumchlorid bzw. -bromid erhalten und durch fraktionierte Kondensation auf Tensionsreinheit gebracht. Eine Grignard-Synthese nach HIBBERT⁴ führte zu den Trialkylphosphinen, die nach LONG und SACKMAN⁵ über ihre Komplexverbindungen mit Silberjodid weiter gereinigt werden konnten. Die gemessenen Dampfdrucke des Trimethylphosphins stimmten vollkommen mit den Angaben in der Literatur⁶ überein.

¹ A. B. BURG u. H. J. SCHLESINGER, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 780 [1937].

² A. B. BURG u. A. A. GREEN, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1838 [1943].

³ E. WIBERG u. W. SÜTTERLIN, Z. anorg. allg. Chem. **202**, 31 [1931].

^{*} Typische Analyse von $BCl_3 \cdot P(CH_3)_3$:

Ber. B 5,6 P 16,0 C 18,6 H 4,7.

Gef. B 5,3 P 15,6 C 19,1 H 4,8.

⁴ H. HIBBERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 161 [1906].

⁵ L. H. LONG u. J. F. SACKMAN, Trans. Faraday Soc. **53**, 1606 [1957].

⁶ E. J. ROSENBAUM u. C. R. SANDBERG, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1622 [1940].