

Lösung von 3.0 g (12.24 mmol) 2,2,5,5-Tetramethyl-1-aza-2,5-disilacyclopent-1-yl-essigester **1** [8] in 60 mL THF zugetropft. Nach 1 h gibt man 142 mL (13.5 mmol) einer 0.095 M Lösung von **3** in Ether [7] zu und röhrt 17 h bei –78 °C. Anschließend wird das Reaktionsgemisch durch eine Stahlkanüle mit Argon-Überdruck in eine auf –78 °C gekühlte Lösung des Aldehydes (13.5 mmol) in 15 mL THF transferiert. Nach 17 h bei –78 °C läßt man langsam auf Raumtemperatur aufwärmen (ca. 3 h), röhrt ca. 2 h (gegebenenfalls länger, vgl. die Reaktion mit Pivalaldehyd (→ **6c**) und hydrolysiert mit 1.5 mL Wasser. Nach ca. 2 h wird **8** durch Filtration abgetrennt. Für die Isolierung des Produktes stehen mehrere Varianten zur Wahl:

- a) Nach Zugabe von 10proz. NaCl-Lösung kann das Bis(silyl)derivat des Produktes zusammen mit **9** mit Ether extrahiert werden. Ein Teil von **9** läßt sich durch Kristallisation aus Cyclohexan (150 mL) abtrennen. Zur *N*-Desilylierung wird der Rückstand der Mutterlauge 2 h in einer Mischung von 4.5 mL AcOH, 24 mL H₂O und 120 mL THF gerührt. Nach schonendem Eindampfen im Hochvakuum wird der Rückstand entweder direkt chromatographiert (Kieselgel, CH₂Cl₂/EtOH 9:1, + 1% 25proz. NH₃) (→ **5**) oder zuerst derivatisiert: 5.3 g (24.5 mmol) Di-*tert*-butyl-dicarbonat, 6.7 g NaHCO₃ in 80 mL Dioxan:H₂O 1:1, 2 h RT (→ **6**) oder Ameisensäure-ethylester, 5.5 h Erhitzen unter Rückfluß (→ **7**).
- b) Nach der Abtrennung von **8** versetzt man das Filtrat mit 24 mL H₂O und 4.5 mL AcOH und röhrt 2 h bei RT. Nach Eindampfen auf ein Drittel des Volumens wird **9** mit dreimal je 150 mL Ether extrahiert. Man wäscht dreimal mit je 100 mL 0.05 N HCl, stellt die Wässerphase auf pH 4 und dampft schonend im Hochvakuum ein. Im weiteren wird nun wie unter a) verfahren.

Eingegangen am 21. Dezember 1988 [Z 3097]

- [1] a) G. C. Barrett (Hrsg.): *Chemistry and Biochemistry of the Amino Acids*, Chapman and Hall, London 1985; b) *Amino Acids, Pept. Proteins* (Specialist Periodical Reports) Vol. 1–19 (1969–1987); c) I. Wagner, H. Musso, *Angew. Chem. 95* (1983) 827; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22* (1983) 816; d) E. A. Bell, *Endeavour 4* (1980) 102; e) G. Nass, K. Poralla, H. Zähner, *Naturwissenschaften 58* (1971) 603.
- [2] a) H.-J. Altenbach, *Nachr. Chem. Tech. Lab. 36* (1988) 999; b) K. A. Kochetkov, V. M. Belikov, *Russ. Chem. Rev. 56* (1987) 1045; c) α -Amino Acid Synthesis, Tetrahedron Symposia in Print No. 33, *Tetrahedron 44* (1988) 5253–5605.
- [3] a) U. Schöllkopf, *Top. Curr. Chem. 109* (1983) 65; b) D. Seebach, D. D. Miller, S. Müller, T. Weber, *Helv. Chim. Acta 68* (1985) 949; c) R. M. Williams, P. J. Sinclair, D. Zhai, D. Chen, *J. Am. Chem. Soc. 110* (1988) 1547.
- [4] a) U. Schöllkopf, J. Bardenhagen, *Liebigs Ann. Chem. 1987*, 393; b) D. Seebach, E. Juaristi, D. D. Miller, C. Schickli, T. Weber, *Helv. Chim. Acta 70* (1987) 237; c) D. Seebach, S. G. Müller, U. Gysel, J. Zimmermann, *ibid. 71* (1988) 1303; d) Y. N. Belokon', A. G. Bulychev, S. V. Vitt, Y. T. Struchkov, A. S. Batsanov, T. V. Timofeeva, V. A. Tsryapkin, M. G. Ryzhov, L. A. Lysova, V. I. Bakhmutov, V. M. Belikov, *J. Am. Chem. Soc. 107* (1985) 4252; e) T. Owa, M. Otsuka, M. Ohno, *Chem. Lett. 1988*, 83; f) D. A. Evans, A. E. Weber, *J. Am. Chem. Soc. 108* (1986) 6757; g) *ibid. 109* (1987) 7151; h) K. Kuzuhara, N. Watanabe, M. Ando, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987*, 95.
- [5] a) Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc. 108* (1986) 6405; b) *Tetrahedron Lett. 28* (1987) 6215.
- [6] M. Riediker, R. W. Lang, R. Duthaler, P. Herold, K. Oertle, G. Bold, Eur. Pat.-Anm. 0254685 (27. Jan. 1988), Ciba-Geigy AG.
- [7] a) M. Riediker, R. O. Duthaler, *Angew. Chem. 101* (1989) 488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) Nr. 4; b) R. O. Duthaler, P. Herold, W. Lottenbach, K. Oertle, M. Riediker, *ibid. 101* (1989) 490 bzw. 28 (1989) Nr. 4.
- [8] S. Djuric, J. Venit, P. Magnus, *Tetrahedron Lett. 22* (1981) 1787.
- [9] a) H. Frank, G. J. Nicholson, E. Bayer, *Angew. Chem. 90* (1978) 396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17* (1978) 363; b) E. Bayer, *Z. Naturforsch. B38* (1983) 1281.
- [10] T. T. Otani, M. R. Briley, *J. Pharm. Sci. 65* (1976) 534.
- [11] Y. Ariyoshi, N. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn. 44* (1971) 3435.
- [12] Y. Ohfune, H. Nishio, *Tetrahedron Lett. 25* (1984) 4133.
- [13] K. Vogler, *Helv. Chim. Acta 33* (1950) 2111.
- [14] J. Blake, J. R. Tretter, G. J. Juhasz, W. Bonthrone, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc. 88* (1966) 4061.
- [15] A. Vasella, R. Voeffray, J. Pless, R. Huguenin, *Helv. Chim. Acta 66* (1983) 1241.
- [16] K. Rühlmann, G. Kuhrt, *Angew. Chem. 80* (1968) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7* (1968) 809.
- [17] Nach der Methode von Hayashi et al. [5] wird mit Glyoxylsäure-methyl-ester als Substrat ein praktisch racemisches Diastereomerengemisch gebildet; A. Togni, Ciba-Geigy AG Basel, unveröffentlichte Resultate.
- [18] B. H. Lee, M. J. Miller, *Tetrahedron Lett. 25* (1984) 927.
- [19] a) H. R. Perkins, *Biochem. J. 115* (1969) 797; b) I. Kawamoto, T. Oka, T. Nara, *J. Bacteriol. 146* (1981) 527.

Struktur von Chloro(cyclopentadienyl)bis-(1,2:5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-glucofuranos-3-*O*-yl)titanat, einem neuartigen Titan-Kohlenhydrat-Komplex **

Von Martin Riediker, Andreas Hafner*, Umberto Piantini, Grety Rihs und Antonio Togni*

In den vorhergehenden Arbeiten^[1] haben wir gezeigt, daß dem Komplex **1** als Vorläufer für enantioselektive Allyl- und Esterenolat-Additionen an Aldehyde eine besondere Bedeutung zukommt. Dieser neuartige Ti^{IV}-Komplex mit einzähnig gebundenen „Zucker-Liganden“ ist der erste Vertreter einer neuen Klasse von Verbindungen^[2] und kann als gelbliches, stark hydrolyseempfindliches Pulver isoliert werden^[3]. Um den Mechanismus der Chiralitätsübertragung zu erläutern, wurde die Struktur im Festkörper^[4, 5] (Röntgenstrukturanalyse) und in Lösung (NMR-Spektroskopie) bestimmt.



Cp = η^5 -C₅H₅; OR* = 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-glucofuranos-3-*O*-yl

Abbildung 1 zeigt die Kristallstruktur von **1**; in Tabelle 1 sind die aussagekräftigsten Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel aufgeführt.

Der Komplex **1** liegt monomer vor. Die Koordinationsgeometrie am Titan läßt sich am besten mit der „dreibeinigen Klavierstuhl“-Anordnung beschreiben. Zusätzliche Ti-O-Wechselwirkungen können ausgeschlossen werden, da der kürzeste nichtbindende Ti-O-Abstand (Ti1-O38) 414 pm beträgt. Die Ti-O-Bindungslängen von 180.9(8) und 178.6(8) pm sind ungefähr 5 pm kürzer als in **2** (185.5(2) pm)^[7] bzw. 10 pm kürzer als in **3** (190.3(2) pm)^[8], aber ca. 5 pm länger als in **4** (175.0(2) pm)^[7]. Die Ti-O-C-Bindungswinkel

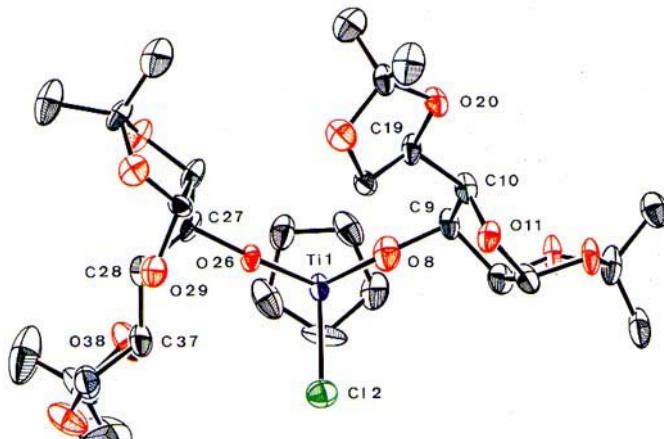


Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen, Dieder- und Torsionswinkel von **1**.

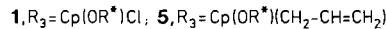
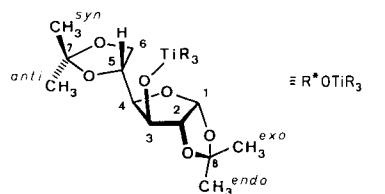
Bindungslängen [pm]			
Ti1-C12	228.8 (5)	Ti1-Cp _{zentrum}	201.3 (9)
Ti1-O8	180.9 (8)	Ti1-O26	178.6 (8)
O8-C9	143 (1)	O26-C27	141 (2)
C _{cp} -C _{cp} ^{Mittelwert}	140 (1)		
Bindungswinkel [°]			
O8-Ti1-C12	102.0 (4)	O26-Ti1-C12	101.3 (3)
Ti1-O8-C9	145.8 (8)	Ti1-O26-C27	153.1 (9)
O8-Ti1-Cp _{zentrum}	117 (1)	O26-Ti1-Cp _{zentrum}	118 (1)
		O8-Ti1-O26	104.0 (4)
Torsionswinkel [°]			
C12-Ti1-O8-C9	+ 115 (2)	Cl2-Ti1-O26-C27	- 124 (2)
Ti1-O8-C9-C10	+ 162 (2)	Ti1-O26-C27-C28	+ 120 (2)
O11-C10-C19-O20	+ 79 (1)	O29-C28-C37-O38	- 179 (1)

(145.8(8) und 153.1(9)°) weisen auf den Doppelbindungscharakter der Ti-O-Bindung hin. Für **2**^[7], **3**^[8] und **4**^[7] wurden Werte von 133.2(2), 145.5 bzw. 166.2(2)° gemessen.



Die Torsionswinkel der frei drehbaren Einfachbindungen unterscheiden sich in den beiden Kohlenhydrat-Liganden erheblich (vgl. Tabelle 1). Dies hat zur Folge, daß die Orientierung der Liganden relativ zum Cp-Ring völlig unterschiedlich ist. Der Dioxolanring (mit C-5 und C-6 der Glucose) ist bei der einen Kohlenhydrat-Einheit gegen den Cp-Ring gerichtet, während er sich im anderen Liganden auf der dem Cp-Ring entgegengesetzten Seite des Komplexes befindet. Die beobachtete Konformation des $\text{Ti}(\text{OR}^*)_2$ -Fragmentes hat eine ausgeprägte chirale Kavität am Titanatom zur Folge. Der Cp-Ligand begrenzt diese Höhlung nach der einen Seite; der Chloro-Ligand befindet sich auf der entgegengesetzten Seite.

Für die beiden Kohlenhydrat-Liganden des Komplexes **1** werden sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum (Tabelle 2) unterschiedliche Sätze von Signalen beobachtet. Die Zuordnung der ¹H-Resonanzen zu den beiden Liganden gelang durch H,H-COSY- und homonukleare Differenz-NOE-Experimente. Messungen bei variabler Temperatur (−100 bis +100°C) liefern keinen Hinweis darauf, daß eine Inversion am Metallzentrum oder ein rascher Ligandaustausch stattfindet. Ebenfalls konnten auch bei −100°C keine weiteren Konformationsisomere nachgewiesen werden, so daß angenommen werden kann, daß in Lösung eine relativ starre Konformation vorliegt. Da die H,H-Kopplungskonstanten der Liganden praktisch mit denen der freien 1,2:5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-glucofuranose übereinstimmen, können größere Verzerrungen des Glucosegerüstes aufgrund der Komplexierung ausgeschlossen werden. Aussagen über den Torsionswinkel H-C4'-C5'-H waren jedoch nicht möglich, da J_{4'-H, 5'-H} nicht bestimmt werden konnte. Da keine NOEs zwischen Protonen beobachtet werden, die nicht der gleichen Kohlenhydrat-Einheit angehören, müssen diese beiden Liganden räumlich relativ weit voneinander entfernt sein. Einen starken NOE mit dem Cp-Liganden zeigen jedoch die Protonen 3-H und 3'-H. Da der NOE praktisch gleich ist, müssen sich diese beiden Protonen etwa im gleichen Abstand vom Cp-Ring auf der ihm zugewandten Seite befinden. Einen schwachen NOE mit dem Cp-Liganden zeigt 7-CH₃^{syn}; dies weist darauf hin, daß sich auch diese Methylgruppe in der Nähe des Cp-Rings befindet. Weitere NOEs mit dem

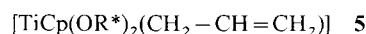
Tabelle 2. NMR-Daten der Komplexe **1** und **5**.

¹ H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2):
$\delta = 1.27$ (q, $J = 0.75$ Hz, 3H, 8'-CH ₃ ^{exo}), 1.28 (q, $J = 0.75$ Hz, 3H, 8'-CH ₃ ^{endo}), 1.38 (q, $J = 0.75$ Hz, 3H, 7-CH ₃ ^{endo}), 1.40 (q, $J = 0.75$ Hz, 3H, 7'-CH ₃ ^{syn}), 1.44 (q, $J = 0.75$ Hz, 3H, 7-CH ₃ ^{anti}), 1.46 (m, 9H, 8-CH ₃ ^{endo} , 8'-CH ₃ ^{endo} , 7'-CH ₃ ^{anti}), 3.86 (d × d, $J = 8.5$ Hz, 5.8 Hz, 1H, 6-H ^{anti}), 3.97 (d × d, $J = 8.5$ Hz, 2.5 Hz, 1H, 4-H), 3.95–3.99 (m, 1H, 4'-H); 3.93–3.98 (m, 1H, 6'-H ^{anti}), 4.05–4.12 (m, 2H, 5'-H, 6'-H ^{syn}), 4.09 (d × d, $J = 8.5$ Hz, 6.1 Hz, 1H, 6-H ^{syn}), 4.24 (d × d × d, $J = 8.5$ Hz, 6.1 Hz, 5.8 Hz, 1H, 5-H), 4.44 (d × d, $J = 3.5$ Hz, 0.5 Hz, 1H, 2'-H), 4.51 (d × d, $J = 3.5$ Hz, 0.5 Hz, 1H, 2-H), 5.10 (d × d × d, $J = 2.5$ Hz, 0.5 Hz, 1H, 3'-H), 5.11 (d × d × d, $J = 2.5$ Hz, 0.5 Hz, 0.5 Hz, 1H, 3-H); 5.81 (d × d, $J = 3.5$ Hz, 0.5 Hz, 1H, 1-H), 5.83 (d × d, $J = 3.5$ Hz, 0.5 Hz, 1H, 1'-H), 6.65 (s, 5H, Cp)
¹³ C-NMR (100 MHz, CD_2Cl_2):
$\delta = 25.60$ (q), 25.85 (q), 26.45 (q), 26.50 (q), 26.95 (q), 27.00 (q), 27.05 (q), 27.10 (q), 67.85 (t), 67.95 (t), 72.25 (d), 72.75 (d), 82.75 (d), 83.55 (d), 85.05 (d), 85.35 (d), 91.70 (d), 92.10 (d), 105.60 (d), 105.70 (d) 109.40 (s), 109.50 (s), 112.10 (s), 112.20 (s), 118.35 (d)
⁵ , ¹³ C-NMR (100 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$):
$\delta = 25.80$ (q), 26.15 (q), 26.55 (q, 2C), 26.60 (q), 27.10 (q), 27.15 (q, 2C), 67.85 (t), 68.10 (t), 73.05 (d), 73.25 (d), 83.45 (d), 83.60 (d), 86.29 (d), 86.35 (d), 88.77 (d), 89.32 (d), 92.10 (d), 106.20 (d), 106.25 (d), 109.60 (s), 109.65 (s), 111.90 (s), 112.10 (s), 115.60 (s), 144.80 (d) [a]

[a] Die Signale der beiden Methylen-Kohlenstoffatome konnten (auch bei −80°C) nicht ermittelt werden, da sie vermutlich aufgrund dynamischer Effekte ($\eta^1 \rightarrow \eta^3 \rightarrow \eta^1$ -Gleichgewicht) sehr breit sind.

Cp-Liganden wurden nicht beobachtet. Dies deutet eine ähnliche Konformation des Komplexes **1** in Lösung und im Festkörper an.

Der Chloro-Ligand läßt sich in einer Metathesereaktion entweder durch einen η^1 -Allyl- oder einen Esterenolat-Liganden ersetzen. Diese Liganden können dann mit hoher Enantioselektivität auf Aldehyde übertragen werden^[11]. Das zur Allylierung verwendete Reagens **5** konnte isoliert und



¹³C-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden (Tabelle 2). Ein Vergleich der ¹³C-T₁-Relaxationszeiten mit denen von **1** läßt den Schluß zu, daß der Komplex **5** monomer vorliegt. Die beiden 1,2:5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-glucofuranosyl-Liganden zeigen wiederum zwei unterschiedliche Sätze von Signalen, und auch bei Raumtemperatur gibt es keinen Hinweis darauf, daß ein rascher Ligandaustausch oder eine Inversion am Metallzentrum stattfindet. Die beim Komplex **1** gefundene ausgeprägte chirale Kavität am Titanatom bleibt offenbar auch beim Komplex **5** erhalten. Die Enantioselektivität der Reaktionen von **5** könnte auf eine Koordination des Aldehyds in einer solchen chiralen Umgebung zurückgeführt werden.

Eingegangen am 21. Dezember 1988 [Z 3098]

CAS-Registry-Nummern:

1: 119528-80-2; **2**: 119503-26-3.

[1] a) M. Riediker, R. O. Duthaler, *Angew. Chem.* **101** (1989) 488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) Nr. 4; b) R. O. Duthaler, P. Herold, W. Lotenbach, K. Oertle, M. Riediker, *ibid.* **101** (1989) 490 bzw. **28** (1989) Nr. 4; c) G. Bold, R. O. Duthaler, M. Riediker, *ibid.* **101** (1989) 491 bzw. **28** (1989) Nr. 4.

[2] D. Seebach et al. haben Titan-komplexierte, zweizähnige D-Mannitol-Derivate in assymmetrischen Alkylierungs- und Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt; D. Seebach, A. K. Beck, R. Imwinkelried, S. Roggo, A. Wonnacott, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 954.

- [3] Korrekte Elementaranalyse (C, H, Cl).
 [4] Kristalle von 1 ließen sich bei 233 K in einer Inertgasatmosphäre aus einer THF-Lösung von 1 durch langsame Diffusion von Pentan in diese Lösung züchten.
 [5] Orthorhombisch, $P_{2}2_12_1$, $a = 1081.6(3)$, $b = 1120.7(4)$, $c = 2656.1(6)$ pm, $V = 3.220 \times 10^9$ pm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{theor}} = 1.375$ g cm $^{-3}$; Intensitätsmessungen bei 193 ± 3 K wurden auf einem Philips-PW-1100-Diffraktometer durchgeführt (Graphit-Monochromator, $\text{MoK}_{\alpha} = 70.926$ pm, 0/20-Abstastung, $6^\circ < 2\theta < 56^\circ$, Reflexbreite 1.2°). Die Struktur wurde unter Berücksichtigung von 3056 beobachteten unabhängigen Reflexen nach der klassischen Schweratommethode gelöst. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [6] mit anisotropen Temperaturfaktoren konvergiert bei $R = 0.053$. Die Wasserstoffatome konnten nicht lokalisiert werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [6] Enraf-Nonius: *Structure Determination Package*, Enraf-Nonius, Delft (Niederlande) 1982.
 [7] J. C. Huffmann, K. G. Moloy, J. A. Marsella, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3009.
 [8] M. D. Curtis, S. Thanedar, W. M. Butler, *Organometallics* 3 (1984) 1855.

Zu diesem Zweck wurde die braune Huthaut von frischen Maronenröhrlingen^[8] abgeschält und wie der Restpilz in einem Gamma-Spektrometer^[9] vermessen (Tabelle 1). Aus dem Verhältnis der spezifischen Aktivitäten erhält man einen Anreicherungsfaktor von 3.4 an ^{137}Cs in der Huthaut^[3]. Ein analoger Versuch mit dem Steinpilz ergibt nur einen Anreicherungsfaktor von 0.6.

Tabelle 1. Anreicherung von ^{137}Cs in der Huthaut von Röhrlingen.

	Aktivität Huthaut A_{H} [Bq/kg][a]	Aktivität Fruchtkörper A_{F} [Bq/kg][a]	Anreicherungsfaktor $A_{\text{H}}/A_{\text{F}}$
<i>X. badius</i>	340 ± 50	100 ± 20	3.4 ± 0.8
<i>B. edulis</i>	53 ± 7	87 ± 12	0.6 ± 0.1
<i>B. erythropus</i>	23 ± 10	8.8 ± 3.3	2.6 ± 1.5

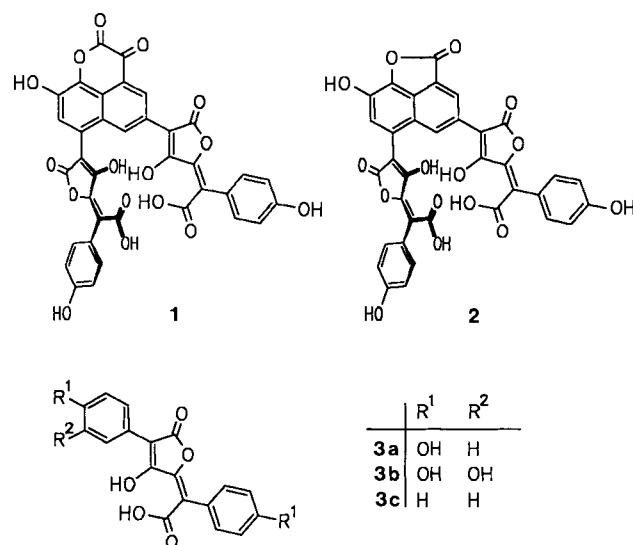
[a] Bezogen auf Frischgewicht; gesammelt Raum Bonn, September 1987.

Komplexierung von Caesium-137 durch die Hutfarbstoffe des Maronenröhrlings (*Xerocomus badius*)

Von Dieter C. Aumann, Gabriele Clooth, Bert Steffan und Wolfgang Steglich*

Bei Untersuchungen über den Radionuclid-Gehalt von Pilzen nach dem Reaktorunfall von Tschernobyl fällt der Maronenröhrling (*Xerocomus badius*) regelmäßig durch besonders hohe Werte an Caesium-137 auf^[1, 2, 3, 4]. Dagegen zeigt der nahe verwandte Steinpilz (*Boletus edulis*) nur eine geringe Anreicherung an diesem Radionuclid.

Wie wir feststellten, enthält der Maronenröhrling in der braunen Huthaut die ungewöhnlichen Pulvinsäure-Derivate Badion A 1 und Norbadion A 2, die beim Steinpilz fehlen^[5]. Da 1 und 2 im Pilz als Kaliumkomplexe vorliegen^[5, 6, 7], haben wir geprüft, ob diese Farbstoffe bei der Fixierung von ^{137}Cs durch den Maronenröhrling eine Rolle spielen.



[*] Prof. Dr. W. Steglich, Dr. B. Steffan
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1
Prof. Dr. D. C. Aumann, Dr. G. Clooth
Institut für Physikalische Chemie der Universität,
Abteilung Nuklearchemie
Wegelerstraße 12, D-5300 Bonn 1

Da sich durch Schälen der Pilze das Gewichtsverhältnis von Hutfarbstoff zu Pilzfleisch nur sehr ungenau bestimmen lässt, wurde in einem weiteren Versuch die Hutoberseite von drei frischen Maronenröhrlingen vorsichtig mit Dimethylsulfoxid (DMSO) gewaschen, wobei die Farbstoffe fast vollständig in Lösung gehen. Nach chromatographischer Reinigung an Sephadex LH-20 (Eluent: Methanol mit 5% DMSO) erhält man 12 mg eines Gemisches der NMR-reinen Komplexe von 1 und 2, das im Gamma-Spektrometer vermessen wird. Aus der spezifischen Aktivität der Farbstoffe (11316 ± 1184 Bq/kg) und der der „gewaschenen“ Pilze (130 ± 7 Bq/kg Frischgewicht) ergibt sich nunmehr ein Anreicherungsfaktor von 87 ± 10 an ^{137}Cs in den Hutfarbstoffen. Interessanterweise erhält man für den „normalen“ Komplex ^{40}K einen noch größeren Anreicherungsfaktor von 138 ± 18 ^[10]. Dies ist auch aus dem Vergleich der Röntgenemissionsspektren der Huthaut und der isolierten Farbstoffkomplexe ersichtlich (Abb. 1)^[6].

Die Bindung von Caesium an Norbadion 2 wird durch einen unabhängigen Versuch bestätigt. Dazu wird eine Standardlösung von $^{137}\text{CsCl}$ (31 Bq/100 μL) mit bekanntem Trägergehalt angesetzt, von der 100 μL etwa 5 mg 2 entsprechen, wenn man davon ausgeht, daß Caesiumchlorid von 2 im Molverhältnis 1:1 gebunden wird. Versetzt man 100 μL dieser Lösung mit 2.5 mg 2, so werden nach Säulenchromatographie an Sephadex LH-20 (Eluent: MeOH) im Vorlauf 15 ± 1.7 Bq und in der Norbadion-Fraktion 14.5 ± 1.5 Bq gemessen. Im Säulenmaterial sind noch 0.1 Bq enthalten. Nach Filtration der Norbadion-Fraktion über eine Säule mit dem Kationenaustauscher Dowex 50-W-X4 liegt die Radioaktivität des Eluats unterhalb der Nachweisgrenze, während das Austauscherharz nunmehr die gesamte Radioaktivität enthält. Norbadion bildet somit einen 1:1-Komplex mit Caesiumchlorid^[11], der bei der Einwirkung des stark sauren Kationenaustauschers zerlegt wird.

Für die Fixierung des Caesiums im Pilz kommen neben 1 und 2 auch einfache Pulvinsäuren wie Atromentinsäure 3a und Xerocominsäure 3b^[12] in Frage. Führt man den beschriebenen Komplexierungsversuch mit 3a durch, so findet sich nach der Chromatographie an Sephadex LH-20 die Hälfte der Radioaktivität in der Atromentinsäure-Fraktion. Das gleiche gilt für Atromentinsäuremethylester, während das Permethyllderivat der Atromentinsäure keinerlei Bindungsfähigkeit für Caesiumchlorid mehr aufweist. Gibt man zu einer Mischung von jeweils einem Moläquivalent 2 und 3a ein Moläquivalent der $^{137}\text{CsCl}$ -Standardlösung, so findet man nach der Chromatographie an Sephadex LH-20 die Radioaktivität vollständig in der Norbadion-Fraktion. Damit