

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 rührt 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), rührt ca. 2 h (gegebenenfalls länger, vgl. die Reaktion mit Pivalaldehyd (\rightarrow **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 H_2O und 120 mL THF gerührt. Nach schonendem Eindampfen im Hochvakuum wird der Rückstand entweder direkt chromatographiert (Kieselgel, CH_2Cl_2 :EtOH 9:1, + 1% 25proz. NH_3) (\rightarrow **5**) oder zuerst derivatisiert: 5,3 g (24,5 mmol) Di-*tert*-butyl-dicarbonat, 6,7 g NaHCO_3 in 80 mL Dioxan: H_2O 1:1, 2 h RT (\rightarrow **6**) oder Ameisensäure-ethylester, 5,5 h Erhitzen unter Rückfluß (\rightarrow **7**).

b) Nach der Abtrennung von **8** versetzt man das Filtrat mit 24 mL H_2O und 4,5 mL AcOH und rührt 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 Wasserphase auf pH 4 und dampft schonend im Hochvakuum ein. Im weiteren wird nun wie unter a) verfahren.

Eingegangen am 21. Dezember 1988 [Z 3097]

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

Von Martin Riediker, Andreas Hafner*, Umberto Piantini, Greta 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 einzählig 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 erhehlen, wurde die Struktur im Festkörper [4, 5] (Röntgenstrukturanalyse) und in Lösung (NMR-Spektroskopie) bestimmt.

$[\text{TiCp}(\text{OR}^*)_2\text{Cl}]$ **1**

$\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; $\text{OR}^* = 1,2:5,6\text{-Di-}O\text{-isopropyliden-}\alpha\text{-D-glucufuranos-3-}O\text{-yl}$

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

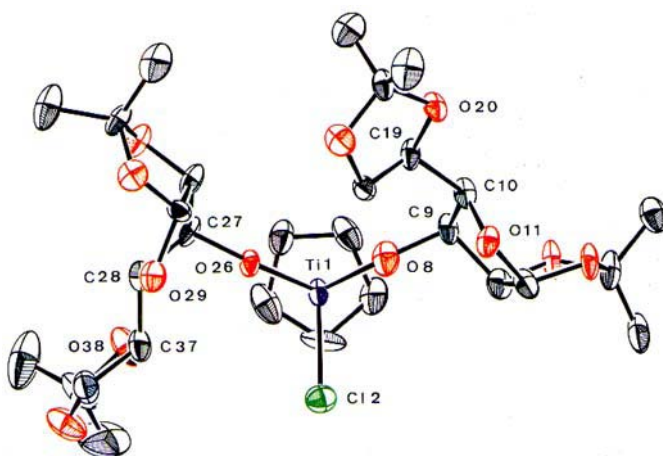


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **1**. Projektion entlang der $\text{Cp}_{\text{Zentrum}}\text{-Ti}$ -Achse (Vibrationsellipsoide mit 20% Wahrscheinlichkeit).

- [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. Zähler, *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. Tsyryapkin, 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) H. 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.-Ann.* 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. Ohfuné, H. Nishio, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4133.
- [13] K. Vogler, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 2111.
- [14] J. Blake, J. R. Trotter, G. J. Juhasz, W. Bonthron, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 4061.
- [15] A. Vasella, R. Voefray, 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-methylester als Substrat ein praktisch racemisches Diastereomergemisch 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.

[*] Dr. A. Hafner, Dr. A. Togni, Dr. M. Riediker [†], Dipl.-Chem. G. Rihs
Zentrale Forschungslaboratorien und Physik, Ciba-Geigy AG
Postfach, CH-4002 Basel (Schweiz)

Dr. U. Piantini
Organisch-chemisches Institut der Universität
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich (Schweiz)

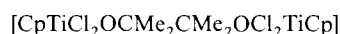
[†] Derzeitige Adresse:
Research Laboratories, Plastics Division, Ciba-Geigy Corporation
Ardsley, NY 10502 (USA)

[**] Enantioselektive Synthesen mit Titan-Kohlenhydrat-Komplexen, 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung: [1 c].

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

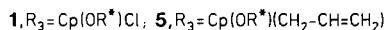
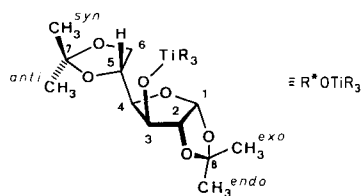
Bindungslängen [pm]			
Ti1-Cl2	228.8 (5)	Ti1-Cp _{zentrum}	201.3 (9)
Ti1-O8	180.9 (8)	Ti1-O26	178.6 (8)
O8-C9	143 (1)	O26-C27	141 (2)
C _{Cp} -C _{Cp} ^{Mittelwert}	140 (1)		
Bindungswinkel [°]			
O8-Ti1-Cl2	102.0 (4)	O26-Ti1-Cl2	101.3 (3)
Ti1-O8-C9	145.8 (8)	Ti1-O26-C27	153.1 (9)
O8-Ti1-Cp _{zentrum}	117 (1)	O26-Ti1-Cp _{zentrum}	118 (1)
		O8-Ti1-O26	104.0 (4)
Torsionswinkel [°]			
Cl2-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.

**2****3****4**

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 Ti(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 homonucleare 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 Glucosegerüsts 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

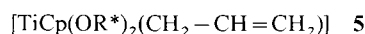
Tabelle 2. NMR-Daten der Komplexe **1** und **5**.

1 , ¹ H-NMR (400 MHz, CD ₂ Cl ₂): δ = 1.27 (q, <i>J</i> = 0.75 Hz, 3H, 8'-CH ₃ ^{exo}), 1.28 (q, <i>J</i> = 0.75 Hz, 3H, 8-CH ₃ ^{exo}), 1.38 (q, <i>J</i> = 0.75 Hz, 3H, 7-CH ₃ ^{syn}), 1.40 (q, <i>J</i> = 0.75 Hz, 3H, 7'-CH ₃ ^{syn}), 1.44 (q, <i>J</i> = 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, <i>J</i> = 8.5 Hz, 5.8 Hz, 1H, 6-H ^{anti}), 3.97 (d × d, <i>J</i> = 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, <i>J</i> = 8.5 Hz, 6.1 Hz, 1H, 6-H ^{syn}), 4.24 (d × d × d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 6.1 Hz, 5.8 Hz, 1H, 5-H), 4.44 (d × d, <i>J</i> = 3.5 Hz, 0.5 Hz, 1H, 2'-H), 4.51 (d × d, <i>J</i> = 3.5 Hz, 0.5 Hz, 1H, 2-H), 5.10 (d × d × d, <i>J</i> = 2.5 Hz, 0.5 Hz, 0.5 Hz, 1H, 3'-H), 5.11 (d × d × d, <i>J</i> = 2.5 Hz, 0.5 Hz, 0.5 Hz, 1H, 3-H); 5.81 (d × d, <i>J</i> = 3.5 Hz, 0.5 Hz, 1H, 1-H), 5.83 (d × d, <i>J</i> = 3.5 Hz, 0.5 Hz, 1H 1'-H), 6.65 (s, 5H, Cp)
¹³ C-NMR (100 MHz, CD ₂ Cl ₂): δ = 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, [D ₈] THF): δ = 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 (η¹ → η³ → η¹-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 η¹-Allyl- oder einen Esterenolat-Liganden ersetzen. Diese Liganden können dann mit hoher Enantioselektivität auf Aldehyde übertragen werden^[1]. 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; **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. Lottenbach, 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, zweizählige D-Mannitol-Derivate in asymmetrischen Alkylierungs- und Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt; D. Seebach, A. K. Beck, R. Imwinkelried, S. Roggo, A. Wonnacott, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 954.

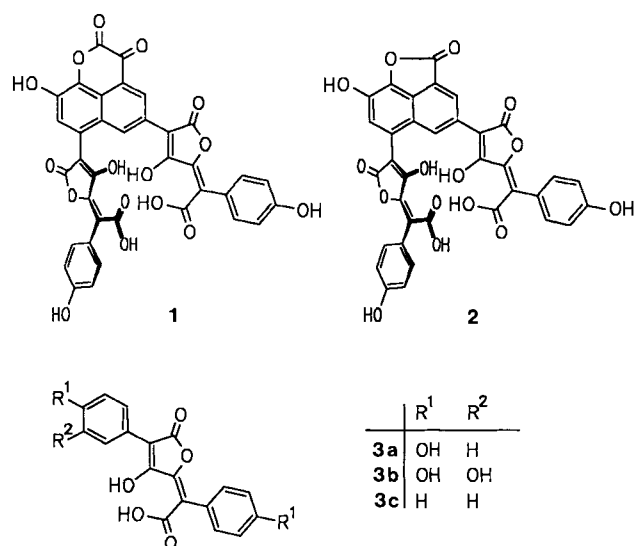
- [3] Korrekte Elementaranalyse (C, H, Cl).
 [4] Kristalle von **1** ließen sich bei 233 K in einer Inertgasatmosphäre aus einer THF-Lösung von **1** durch langsame Diffusion von Pentan in diese Lösung züchten.
 [5] Orthorhombisch, $P2_12_12_1$, $a = 1081.6(3)$, $b = 1120.7(4)$, $c = 2656.1(6)$ pm, $V = 3.220 \times 10^9$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver}} = 1.375$ g cm⁻³; Intensitätsmessungen bei 193 ± 3 K wurden auf einem Philips-PW-1100-Diffraktometer durchgeführt (Graphit-Monochromator, $\text{MoK}\alpha = 70.926$ pm, $\theta/2\theta$ -Abtastung, $6^\circ < 2\theta < 56^\circ$, 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.

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 Badian A **1** und Norbadian 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 ¹³⁷Cs 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

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 ¹³⁷Cs in der Huthaut^[3]. Ein analoger Versuch mit dem Steinpilz ergibt nur einen Anreicherungsfaktor von 0.6.

Tabelle 1. Anreicherung von ¹³⁷Cs in der Huthaut von Röhrlingen.

	Aktivität Hut A _H [Bq/kg] [a]	Aktivität Fruchtkörper A _F [Bq/kg] [a]	Anreicherungs- faktor A _H /A _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.

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 Gemischs 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 ¹³⁷Cs in den Hutfarbstoffen. Interessanterweise erhält man für den „normalen“ Komplex ⁴⁰K 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 Norbadian **2** wird durch einen unabhängigen Versuch bestätigt. Dazu wird eine Standardlösung von ¹³⁷CsCl (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 Norbadian-Fraktion 14.5 ± 1.5 Bq gemessen. Im Säulenmaterial sind noch 0.1 Bq enthalten. Nach Filtration der Norbadian-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. Norbadian 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 Xerocomsäure **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 Permethylderivat der Atromentinsäure keinerlei Bindungsfähigkeit für Caesiumchlorid mehr aufweist. Gibt man zu einer Mischung von jeweils einem Moläquivalent **2** und **3a** ein Moläquivalent der ¹³⁷CsCl-Standardlösung, so findet man nach der Chromatographie an Sephadex LH-20 die Radioaktivität vollständig in der Norbadian-Fraktion. Damit