

- [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  $193 \pm 3$  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<sup>[8]</sup> abgeschält und wie der Restpilz in einem Gamma-Spektrometer<sup>[9]</sup> vermessen (Tabelle 1). Aus dem Verhältnis der spezifischen Aktivitäten erhält man einen Anreicherungsfaktor von 3.4 an  $^{137}\text{Cs}$  in der Huthaut<sup>[3]</sup>. Ein analoger Versuch mit dem Steinpilz ergibt nur einen Anreicherungsfaktor von 0.6.

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

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

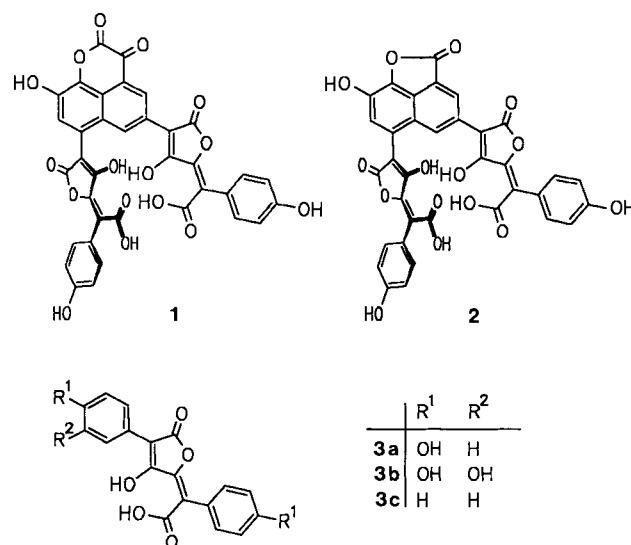
[a] Bezogen auf Frischgewicht; gesammelt Raum Bonn, September 1987.

## 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<sup>[1, 2, 3, 4]</sup>. 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<sup>[5]</sup>. Da 1 und 2 im Pilz als Kaliumkomplexe vorliegen<sup>[5, 6, 7]</sup>, haben wir geprüft, ob diese Farbstoffe bei der Fixierung von  $^{137}\text{Cs}$  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 ( $11316 \pm 1184$  Bq/kg) und der der „gewaschenen“ Pilze ( $130 \pm 7$  Bq/kg Frischgewicht) ergibt sich nunmehr ein Anreicherungsfaktor von  $87 \pm 10$  an  $^{137}\text{Cs}$  in den Hutfarbstoffen. Interessanterweise erhält man für den „normalen“ Komplex  $^{40}\text{K}$  einen noch größeren Anreicherungsfaktor von  $138 \pm 18$ <sup>[10]</sup>. Dies ist auch aus dem Vergleich der Röntgenemissionsspektren der Huthaut und der isolierten Farbstoffkomplexe ersichtlich (Abb. 1)<sup>[6]</sup>.

Die Bindung von Caesium an Norbadion 2 wird durch einen unabhängigen Versuch bestätigt. Dazu wird eine Standardlösung von  $^{137}\text{CsCl}$  (31 Bq/100  $\mu\text{L}$ ) mit bekanntem Trägergehalt angesetzt, von der 100  $\mu\text{L}$  etwa 5 mg 2 entsprechen, wenn man davon ausgeht, daß Caesiumchlorid von 2 im Molverhältnis 1:1 gebunden wird. Versetzt man 100  $\mu\text{L}$  dieser Lösung mit 2.5 mg 2, so werden nach Säulenchromatographie an Sephadex LH-20 (Eluent: MeOH) im Vorlauf  $15 \pm 1.7$  Bq und in der Norbadion-Fraktion  $14.5 \pm 1.5$  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<sup>[11]</sup>, 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<sup>[1, 2]</sup> 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

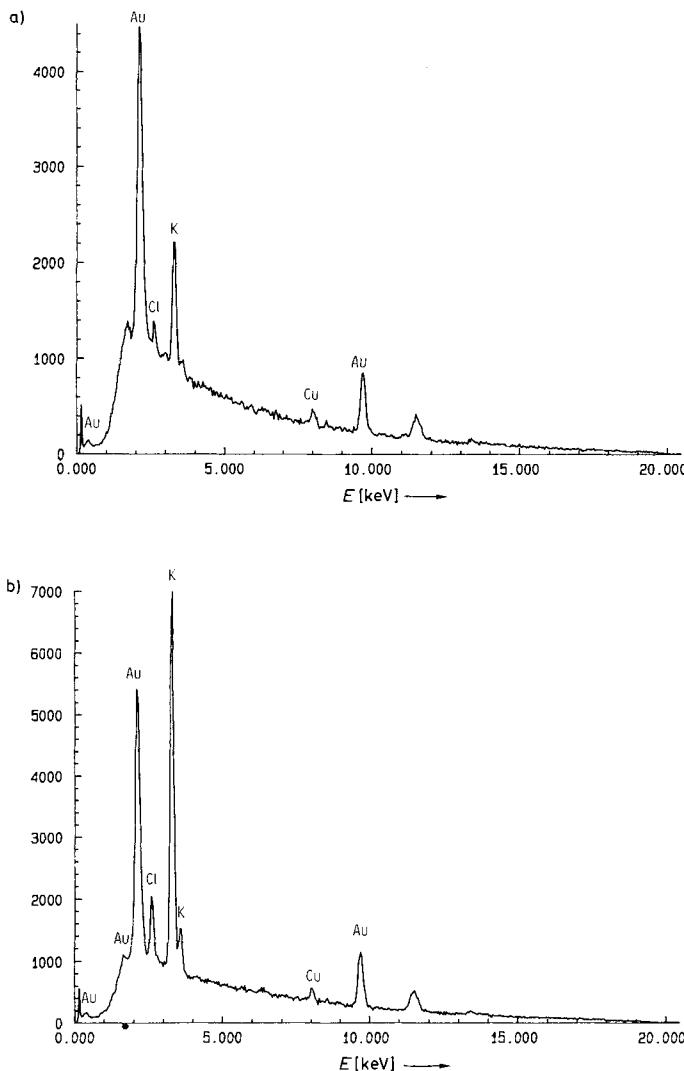


Abb. 1. Röntgenemissionsspektrum von a) Huthaut des Maronenröhrlings und b) mit DMSO isoliertem Farbstoffkomplex. Ordinate: Zählimpulse.

wird gezeigt, daß Norbadion ein wesentlich besserer Ligand für Caesium ist als einfache Pulvinsäuren<sup>[13]</sup>. Dies führen wir auf das Vorhandensein von zwei Pulvinsäure-Ketten in 1 und 2 zurück, die nach Modellbetrachtungen gute räumliche Voraussetzungen für die Komplexierung eines Kalium- oder Caesium-Ions bieten. Die genaue Struktur der Komplexe sowie die Bestimmung der Komplexbindungsconstanten ist das Ziel weiterer Untersuchungen.

Auch andere Pilze, die in ihrer Huthaut Farbstoffe vom Badion- oder Norbadion-Typ enthalten<sup>[14]</sup>, reichern <sup>137</sup>Cs stark an. Als Beispiel sei der Flockenstielige Hexenröhrling (*Boletus erythropus*)<sup>[15]</sup> angeführt, der einen Anreicherungsfaktor von  $2.6 \pm 1.5$  aufweist (Tabelle 1). Die Huthaut des auf Vancouver Island im September 1987 gesammelten amerikanischen Röhrlings *Boletus mirabilis* weist überraschenderweise mindestens den doppelten Gehalt an <sup>137</sup>Cs auf wie die Bonner Maronenröhrlinge, obwohl im westlichen Kanada kein nennenswerter Fall-Out von Tschernobyl zu registrieren war. Da *B. mirabilis* hohe Werte an <sup>137</sup>Cs und besonders niedrige Werte an <sup>134</sup>Cs zeigt, muß die Kontaminierung hier zeitlich weiter zurückliegen<sup>[15]</sup>. In einer älteren Probe von *B. erythropus* (Bonn, 1982) lag der Gehalt an <sup>134</sup>Cs unterhalb der Nachweisgrenze.

Die hier vorgelegten Ergebnisse zeigen, daß Maronenröhrling und Flockenstieliger Hexenröhrling im Unterschied zum Steinpilz Hutfarbstoffe enthalten, die vom Myzel

aus der Umgebung in den Fruchtkörper transportierten Kalium- und Caesium-Ionen binden können. Damit werden die unterschiedlichen Anreicherungsfaktoren bei diesen Pilzen erklärt.

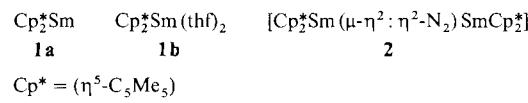
Eingegangen am 20. Dezember 1988,  
ergänzte Fassung am 17. Januar 1989 [Z 3093]

- [1] Vgl. z. B. Bericht des Bayerischen Staatsministeriums für Landesentwicklung und Umweltfragen: „Auswirkungen des Unfalls im Kernkraftwerk Tschernobyl auf Bayern“, Februar 1987; Radioaktivitätsbericht (Nuklid-spezifische Analysen), TÜV Bayern, Ausgabe IX/87.
- [2] E. Elstner, R. Fink, W. Höll, E. Lengfelder, H. Ziegler, *Oecologia* 73 (1987) 553.
- [3] D. Molzahn, D. Reinen, H. Behr, P. Kocksholt, P. Patzelt, *Z. Mykologie*, im Druck.
- [4] R. Seeger, in Arbeitsgemeinschaft Mykologie Ostwürttemberg (AMO) der Deutschen Gesellschaft für Mykologie (Hrsg.): *Beiträge zur Kenntnis der Pilze Mitteleuropas, Band 3*, Einhorn Verlag, Schwäbisch Gmünd 1987, S. 289.
- [5] B. Steffan, W. Steglich, *Angew. Chem.* 96 (1984) 435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 445.
- [6] Wir danken Frau M. Kesten, DFVLR Köln-Porz, für die Aufnahme der Spektren.
- [7] 2 liegt auch in *Pisolithus tinctorius* als Kaliumkomplex vor: M. Gill, D. A. Lally, *Phytochemistry* 24 (1985) 1351.
- [8] Gesammelt im Herbst 1988 im Kottenforst bei Bonn. Huthäute der Jahrgänge 1986 und 1987 zeigten vergleichbare Gehalte an <sup>40</sup>K, <sup>134</sup>Cs und <sup>137</sup>Cs.
- [9] Reinstgermanium-Bohrloch-Detektor der Fa. ORTEC, Typ GWL 110240-S.
- [10] <sup>40</sup>K: Hutfarbstoffe  $20\,526 \pm 2167$  Bq/kg; Restpilz  $149 \pm 12$  Bq/kg Frischgewicht.
- [11] Der Norbadion-Caesiumchlorid(1:1)-Komplex ergab eine korrekte C, H, O, Cl-Analyse; der Gehalt an Cs wurde über die Atomabsorption bestimmt.
- [12] W. Steglich, W. Furtner, A. Prox, *Z. Naturforsch. B* 23 (1968) 1044.
- [13] Für die Beteiligung der Pulvinsäure-Einheiten an der Komplexbildung sprechen <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen an 3c. In [D<sub>6</sub>] Aceton erscheint das Carboxyproton von 3c erst beim Abkühlen auf 200 K als breites Signal bei  $\delta = 17.2$ , während im Caesiumchloridkomplex das entsprechende Proton schon bei 270 K als scharfes Singulett bei  $\delta = 17.6$  zu beobachten ist.
- [14] Übersicht: M. Gill, W. Steglich, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* 51 (1987) 59.
- [15] Huthäute - *B. mirabilis* (Bamfield, Vancouver Island (Canada), September 1987): <sup>137</sup>Cs  $760 \pm 40$  Bq/kg Frischgewicht, <sup>134</sup>Cs  $40 \pm 10$ ; *X. badius* (Bonn, September 1988): <sup>137</sup>Cs  $340 \pm 50$ , <sup>134</sup>Cs  $90 \pm 30$ ; *X. badius* (Regensburg, Oktober 1986): <sup>137</sup>Cs  $1373 \pm 126$ , <sup>134</sup>Cs  $457 \pm 80$  (Halbwertszeiten: <sup>134</sup>Cs 2.06 a, <sup>137</sup>Cs 30.14 a). Wir danken Dr. H. Besl, Regensburg, für die Übersendung von *X. badius*.

## Reduktive Dimerisierung eines Phosphaalkins unter Komplexierung an Samarium \*\*

Von Anja Recknagel, Dietmar Stalke, Herbert W. Roesky und Frank T. Edelmann \*

Von großer Bedeutung für die Organometallchemie der Lanthanoide in niedrigen formalen Oxidationsstufen war die Entdeckung des Decamethylsamarocens 1a durch Evans et al.<sup>[1]</sup>. Ebenso wie das THF-Addukt 1b geht 1a eine Reihe interessanter Reaktionen ein<sup>[2]</sup>; so konnte kürzlich 2<sup>[3]</sup> als erster Distickstoffkomplex eines f-Elements hergestellt werden.



[\*] Dr. F. T. Edelmann, A. Recknagel, Dr. D. Stalke, Prof. Dr. H. W. Roesky  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.