

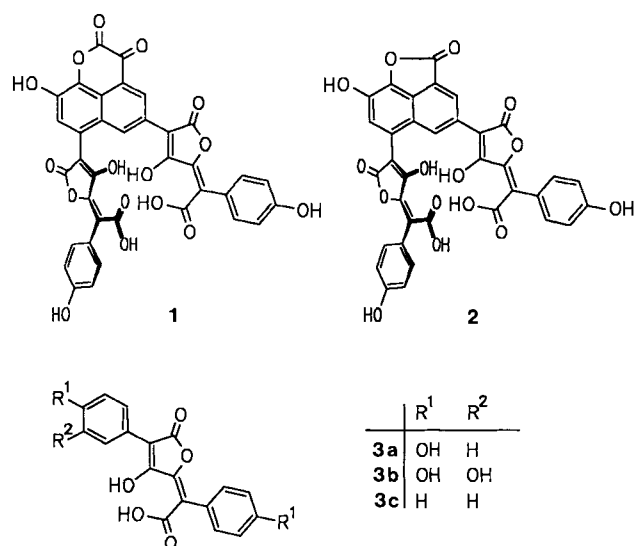
- [3] Korrekte Elementaranalyse (C, H, Cl).
 [4] Kristalle von **1** ließen sich bei 233 K in einer Inertgasatmosphäre aus einer THF-Lösung von **1** durch langsame Diffusion von Pentan in diese Lösung züchten.
 [5] Orthorhombisch, $P2_12_12_1$, $a = 1081.6(3)$, $b = 1120.7(4)$, $c = 2656.1(6)$ pm, $V = 3.220 \times 10^9$ 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 Huthaut 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

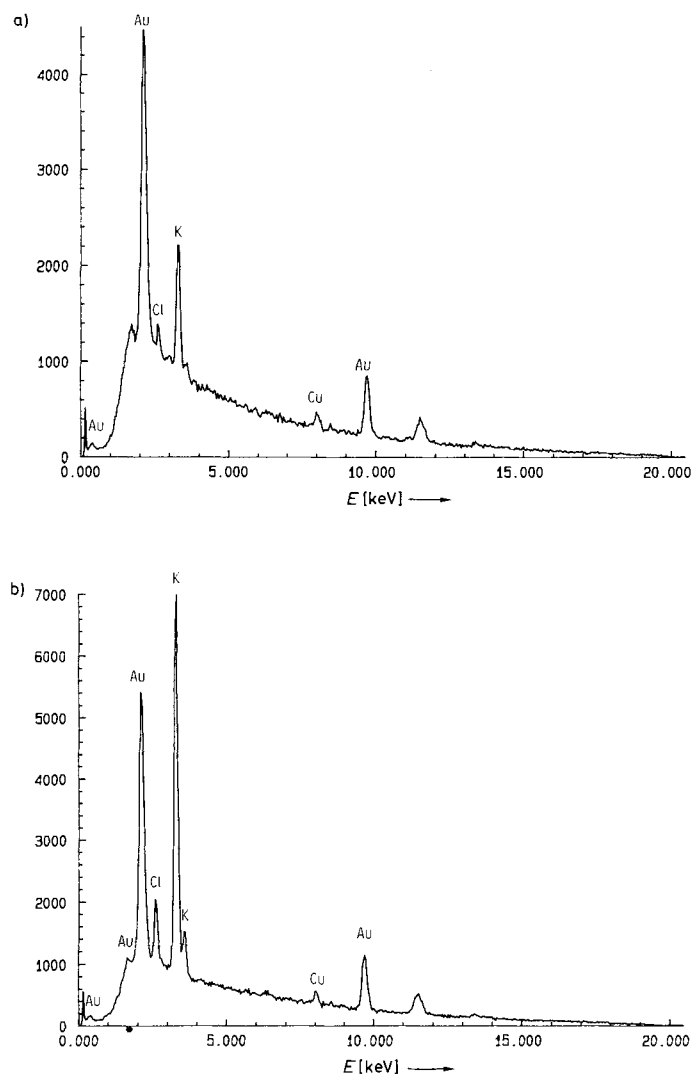


Abb. 1. Röntgenemissionsspektrum von a) Huthaut des Maronentrürlings und b) mit DMSO isoliertem Farbstoffkomplex. Ordinate: Zählimpulse.

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

Auch andere Pilze, die in ihrer Huthaut Farbstoffe vom Badien- oder Norbadien-Typ enthalten^[14], reichern ¹³⁷Cs stark an. Als Beispiel sei der Flockenstielige Hexenröhrling (*Boletus erythropus*)^[15] angeführt, der einen Anreicherungsfaktor von 2.6 ± 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 ¹³⁷Cs auf wie die Bonner Maronentrürlinge, obwohl im westlichen Kanada kein nennenswerter Fall-Out von Tschernobyl zu registrieren war. Da *B. mirabilis* hohe Werte an ¹³⁷Cs und besonders niedrige Werte an ¹³⁴Cs zeigt, muß die Kontaminierung hier zeitlich weiter zurückliegen^[15]. In einer älteren Probe von *B. erythropus* (Bonn, 1982) lag der Gehalt an ¹³⁴Cs unterhalb der Nachweisgrenze.

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

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

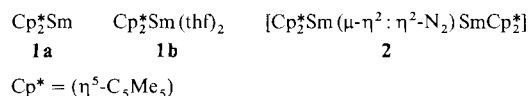
Eingegangen am 20. Dezember 1988,
ergänzte Fassung am 17. Januar 1989 [Z 3093]

- [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. F. 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 ⁴⁰K, ¹³⁴Cs und ¹³⁷Cs.
- [9] Reinstgermanium-Bohrloch-Detektor der Fa. ORTEC, Typ GWL 110240-S.
- [10] ⁴⁰K: Hutfarbstoffe $20\,526 \pm 2167$ Bq/kg; Restpilz 149 ± 12 Bq/kg Frischgewicht.
- [11] Der Norbadien-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 ¹H-NMR-Untersuchungen an **3c**. In [D₆] 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): ¹³⁷Cs 760 ± 40 Bq/kg Frischgewicht, ¹³⁴Cs 40 ± 10 ; *X. badius* (Bonn, September 1988): ¹³⁷Cs 340 ± 50 , ¹³⁴Cs 90 ± 30 ; *X. badius* (Regensburg, Oktober 1986): ¹³⁷Cs 1373 ± 126 , ¹³⁴Cs 457 ± 80 (Halbwertszeiten: ¹³⁴Cs 2.06 a, ¹³⁷Cs 30.14 a). Wir danken Dr. H. Besl, Regensburg, für die Übersendung von *X. badius*.

Reduktive Dimerisierung eines Phosphaalkins unter Komplexbildung 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.^[1]. Ebenso wie das THF-Addukt **1b** geht **1a** eine Reihe interessanter Reaktionen ein^[2]; so konnte kürzlich **2**^[3] 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.