

Abb. 1. Röntgenemissionsspektrum von a) Huthaut des Maronentröhlings 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 Maronentröhlings, 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 Maronentröhlring 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.

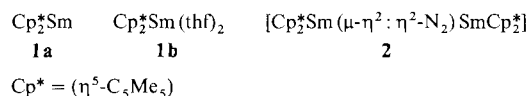
Eingegangen am 20. Dezember 1988,
ergänzte Fassung am 17. Januar 1989 [Z 3093]

- [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.

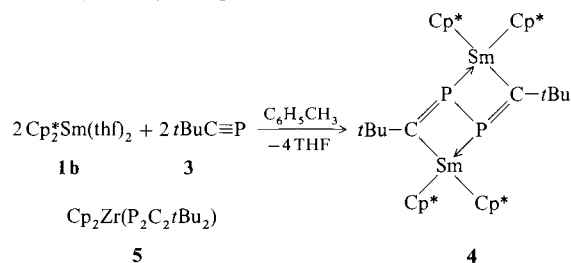


[*] Dr. F. T. Edelmann, A. Recknagel, Dr. D. Stalke, Prof. Dr. H. W. Roesky Institut für Anorganische Chemie der Universität Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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

Auffallend war bisher das völlige Fehlen von Komplexen mit Phosphorliganden^[2]. Da Phosphaalkine gegenüber Organometallkomplexen eine besonders vielseitige Reaktivität zeigen, haben wir die Reaktion von 2-*tert*-Butyl-1-phosphathin **3** mit **1 b** untersucht. Das Ergebnis der Reaktion ist eine reduktive Dimerisierung des Phosphaalkins; der resultierende neue Ligand bleibt an Samarium gebunden.

Das Addukt **1b**^[4] reagiert mit dem Phosphaalkin **3**^[5] in Toluol bei Raumtemperatur rasch und unter auffälligem Farbumschlag von tiefviolett nach orangerot. Durch Umkristallisieren des Produkts aus Toluol erhält man leuchtend rote, luftempfindliche Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{tBuC} \equiv \text{P})_2]_4$ [korrekte Elementaranalyse, Molmasse (EI-MS) 1042].



Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt, daß der Samariumkomplex **4** kein Diphosphacyclobutadien^[6, 7] als Liganden enthält. Die chemische Verschiebung (Singulett bei $\delta = -260.1$) liegt im gleichen Bereich wie bei dem kürzlich von *Binger* et al. beschriebenen Zirkoniumkomplex **5** ($\delta = -247$)^[8]. In dieser Verbindung ist $t\text{BuC} \equiv \text{P}$ zu einem gewinkelten 1,3-Diphosphabicyclo[1.1.0]butan dimerisiert. Das ^1H -NMR-Spektrum von **4** (in C_6D_6) zeigt jeweils ein Singulett für die Protonen der C_5Me_5 - ($\delta = 1.54$) und *tert*-Butylgruppen ($\delta = -2.61$). Somit lassen die spektroskopischen Daten keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Bindungsweise des neuen Liganden zu. Die Struktur von **4** wurde daher durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt (Abb. 1)^[9]. Danach liegt in **4** als neuartiger Ligand das Dianion eines 2,3-Diphosphabutadiens vor.

Die P-C-Doppelbindungen zeigen wie in der ungeladenen Spezies^[10] eine *trans*-Anordnung. Die P=C-Bindungslängen betragen 169.4(7) (P1-C1) und 169.8(7) pm (P2-C6).

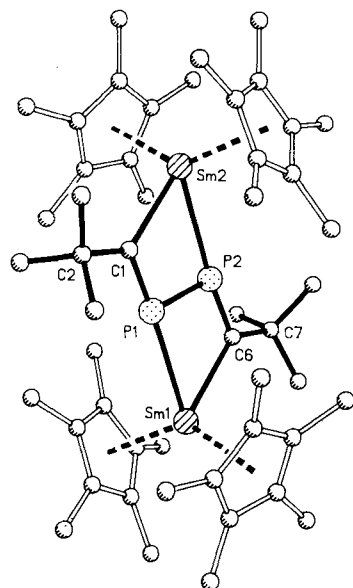


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Sm1-P1 295.2 (2), Sm2-P2 294.5 (2), Sm1-C6 255.7 (6), Sm2-C1 255.6 (6) (siehe auch Text).

Der P1-P2-Abstand von 220.7(2) pm spricht für eine Einfachbindung. Jedes Samariumatom verbrückt ein Phosphor- und ein Kohlenstoffatom. Alle Samarium- und Phosphor- atome liegen mit C1, C2, C6 und C7 in einer Ebene (größte Abweichung von der Ebene: 1.5 pm). Der mittlere Abstand der Samariumatome zum Schwerpunkt der Cp*-Ringe beträgt 247 pm.

Angesichts der Reduktionskraft von **1b**, die der der Alkalimetalle ähnelt, ist die reduktive Dimerisierung des Phosphaalkins nicht völlig überraschend. Das vorliegende Ergebnis sollte ein Anreiz sein, reaktive Phosphorliganden auch in der Organometallchemie der f-Elemente einzusetzen.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 1.7 g (3.0 mmol) **1b** gibt man 0.4 g (4.0 mmol) **3** und läßt 12 h bei Raumtemperatur rühren. Die orangefarbene Lösung wird filtriert, auf ca. 10 mL eingengt und auf – 25 °C abgekühlt. Nach 48 h lassen sich 1.2 g (40 %) rote Kristalle von **4** isolieren, $F_p = 215^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 3. November 1988 [Z 3035]

CAS-Registry-Nummern:

1b: 79372-14-8/3; 78129-68-7/4; 119325-99-4/4 · C₆H₅CH₃; 119326-00-0.

- [1] W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4270.
- [2] W. J. Evans, *Polyhedron* 6 (1987) 803.
- [3] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6877.
- [4] W. J. Evans, J. W. Grate, H. W. Choi, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 941.
- [5] a) G. Becker, G. Gressner, U. Uhl, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 16; b) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1484.
- [6] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* 98 (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 644.
- [7] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 737.
- [8] P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 764.
- [9] 4. Toluol: $C_{50}H_{78}P_2Sm_2 \cdot C_6H_8$, monoklin, $C2/c$, $a = 2143.1(2)$, $b = 1520.2(3)$, $c = 3359.6(3)$ pm, $\beta = 93.04(2)^\circ$, $V = 10.93$ nm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.38$ g cm⁻³, $Z = 8$, $\mu(MoK_\alpha)$, Graphitmonochromator) = 2.23 mm⁻¹, 10 281 gesammelte Reflexe, davon 7096 unabhängige, davon 6165 beobachtete mit $F \geq 3\sigma F$, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, Datensammlung auf einem Stoe-Siemens-AED bei -85°C , Strukturlösung und Verfeinerung mit SHELX 86, Verfeinerung von 550 Parametern, wobei alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert wurden. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und als starre Gruppe nach einem Reitermodell in die Rechnung einbezogen. $R = 0.043$, $R_w = 0.062$, $w^{-1} = \sigma(F) + 0.0008 F^2$, maximale Restelektronendichte 9.0×10^2 e nm⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53414, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* 116 (1983) 938.

Der Einfluß von Packungseffekten auf die Feststofffluoreszenz von Diketopyrrolopyrrolen**

Von *Heinz Langhals**, *Thomas Potrawa*, *Heinrich Nöth*
und *Gerald Linti*

Über den Einfluß der Kristallstruktur einer Verbindung auf die Fluoreszenzquantenausbeute ist nur wenig be-

- [*] Prof. Dr. H. Langhals, Dipl.-Chem. T. Potrawa
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsruhe 23, D-8000 München 2
- Prof. Dr. H. Nöth [*], Dipl.-Chem. G. Linti [*]
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Karlsruhe 23, D-8000 München 2

[⁺] Röntgenstrukturanalysen

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