

- [9] a) A. Metzger, E. V. Anslyn, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 682–684; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 649–652; b) A. P. de Silva, H. Q. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515–1566.
- [10] a) O. R. Calderon, G. H. DeVries, *J. Neurosci. Res.* **1997**, *49*, 372–380; b) E. Fodor, R. H. Jones, C. Buda, K. Kitajka, I. Dey, T. Farkas, *Lipids* **1995**, *30*, 1119–1126; c) F. M. Ruggiero, F. Cafagna, V. Petruzzella, M. N. Gadaleta, E. Quagliariello, *J. Neurochemistry* **1992**, *59*, 487–491.
- [11] Über die Erkennung von Phosphatidylethanolamin durch ein natürliches Polypeptid in biologischen Membranen wurde berichtet: K. Emoto, T. Kobayashi, A. Yamaji, H. Aizawa, I. Yahara, K. Inoue, M. Umeda, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1996**, *93*, 12867–12872.
- [12] **3a**: Schmp. 160 °C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 24 °C, TMS): δ = 8.76 (s, 1H, Anthryl-H10), 8.53 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.5 Hz, 2H, Anthryl-ArH), 8.23 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.9 Hz, 2H, Anthryl-ArH), 7.75–7.65 (m, 13H, Spacer und Anthryl-ArH), 7.65–7.16 (br., 6H, NH), 5.88 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.3 Hz, 2H, Anthryl-NCH<sub>2</sub>), 4.90 (m, 6H, Spacer-NCH<sub>2</sub>), 3.92 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.10 Hz, 4H, OBU), 3.87 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.88 Hz, 2H, OBU), 3.54 (m, 4H, Octyl-NCH<sub>2</sub>), 2.72 (m, 6H, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.87–1.51 (m, 22H, CH<sub>2</sub>-Kette), 1.25 (m, 20H, CH<sub>2</sub>-Kette), 1.05 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 0.87 (m, 6H, CH<sub>3</sub>); FAB-MS (*m*-Nitrobenzylalkohol (NOBA)): *m/z* (%): 1435 (100) [*M*<sup>+</sup>], 1436 (95) [*M*+H<sup>+</sup>], 1437 (55) [*M*+2H<sup>+</sup>]; Elementaranalyse: C<sub>91</sub>H<sub>114</sub>N<sub>6</sub>O<sub>9</sub>: gef. (ber.): C 76.14 (76.12), H 8.07 (8.00), N 5.70 (5.85). – **3b**: Schmp. 220 °C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 24 °C, TMS): δ = 9.53 (s, 2H, NH), 8.74 (1H, Anthryl-H10), 8.53 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.6 Hz, 2H, Anthryl-ArH), 8.21 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.7 Hz, 2H, Anthryl-ArH), 7.85–7.50 (m, 17H, Spacer, Anthryl-ArH und NH), 7.32 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, ArH), 6.77 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.0 Hz, 4H, ArH), 5.86 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.4 Hz, 2H, Anthryl-NCH<sub>2</sub>), 4.97 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.1 Hz, 4H, Spacer-NCH<sub>2</sub>), 4.84 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.3 Hz, 2H, Spacer-NCH<sub>2</sub>), 3.94 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.10 Hz, 4H, OBU), 3.83 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.7 Hz, 2H, OBU), 2.90 (s, 12H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.75 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2 Hz, 4H, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.61 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.1 Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.88–1.50 (m, 18H, CH<sub>2</sub>-Kette), 1.02 (m, 18H, CH<sub>3</sub>); FAB-MS (NOBA): *m/z* (%): 1449 (95) [*M*<sup>+</sup>], 1450 (100) [*M*+H<sup>+</sup>], 1451 (50) [*M*+2H<sup>+</sup>]; Elementaranalyse: C<sub>91</sub>H<sub>100</sub>N<sub>8</sub>O<sub>9</sub>: gef. (ber.): C 75.10 (75.39), H 6.93 (6.95), N 7.71 (7.73).
- [13] Die Bildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen wurde auch bei Rezeptoren auf Harnstoffbasis nachgewiesen: a) J. Scheerder, J. P. M. van Duynhoven, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1090; b) K. D. Shimizu, J. Rebek, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, *92*, 12403–12407.
- [14] a) S. Zhang, M. J. Lang, S. Goodman, C. Durnell, V. Fidler, G. R. Fleming, N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9042–9051; b) M. R. Wasielewski, D. W. Minsek, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2823–2824.
- [15] Diese Annahme wird durch die lineare Beziehung zwischen der Fluoreszenzintensität und der Konzentration von **3a** gestützt, mit einer Grenzkonzentration von  $1.0 \times 10^{-4}$  M.
- [16] Die Fluoreszenztitrationsdaten wurden mit der Kurvenanpassungs-Software Peakfit 3.0 (Jandel Scientific) untersucht.
- [17] Die UV-Titrations wurden durchgeführt, indem Änderungen in der Absorption von **3a** ( $2 \times 10^{-5}$  M) bei Zugabe von BTABr, DPPC und SP (ca.  $2 \times 10^{-4}$  M) gleichzeitig bei fünf Wellenlängen (294, 296, 298, 300,  $302 \pm 2$  nm) gemessen wurden. Die UV-Daten wurden mit dem Programm HOSTEST 5.0 analysiert, siehe C. S. Wilcox in *Frontiers in Supramolecular Chemistry and Photochemistry* (Hrsg.: H.-J. Schneider, H. Dürr), VCH, Weinheim, **1990**, S. 123.
- [18] Die ersten Experimente wurden mit mitochondrialen Lipiden aus Rattenleberextrakten durchgeführt. Siehe R. B. Gennis, *Biomembranes, Molecular Structure and Function* (Hrsg.: C. R. Cantor), Springer, New York, **1989**, S. 1–18.
- [19] M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1026–1030; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 994–998.
- [20] H. Mo, A. Wang, P. S. Wilkinson, T. C. Pochapsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 666–6673.

## Erste experimentelle Bestimmung einer thermochemischen Größe einer Seaborgiumverbindung\*\*

Andreas Türler,\* Willy Brüchle, Rugard Dressler, Bernd Eichler, Robert Eichler, Heinz W. Gäggeler, Markus Gärtner, Jean-P. Glatz, Kenneth E. Gregorich,\* Siegfried Hübener,\* Dieter T. Jost, Vyacheslav Ya. Lebedev, Valeria G. Pershina, Matthias Schädel,\* Steffen Taut, Sergeij N. Timokhin, Norbert Trautmann, Annett Vahle und Alexander B. Yakushev\*

Das Periodensystem enthält derzeit 112 Elemente. Gegenwärtig ist Element 106, nun offiziell Seaborgium (Sg) genannt,<sup>[1]</sup> das schwerste Element, dessen chemische Eigenschaften experimentell untersucht worden sind.<sup>[2]</sup> Sg verhielt sich in gruppenspezifischen Trenngängen sowohl in der wäßrigen als auch in der Gasphase wie ein typisches Element der Gruppe 6 des Periodensystems, d. h. ähnlich wie Mo oder W. Dieses Resultat ist nicht trivial, denn in Untersuchungen der beiden leichteren Transactinoidenelemente Rutherfordium<sup>[1]</sup> (Rf, Element 104) und Dubnium<sup>[1]</sup> (Db, Element 105) wurden unerwartete chemische Eigenschaften beobachtet, die auf den Einfluß von relativistischen Effekten zurück-

[\*] Dr. A. Türler, Dr. R. Dressler, Prof. B. Eichler, R. Eichler, Prof. H. W. Gäggeler, M. Gärtner, Dr. D. T. Jost  
Labor für Radio- und Umweltchemie, Paul-Scherrer-Institut  
CH-5232 Villigen PSI (Schweiz)  
und  
Departement für Chemie- und Biochemie der Universität  
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern (Schweiz)  
Fax: (+41)56-310-44-35  
E-mail: Andreas.Tuerler@psi.ch

Dr. K. E. Gregorich  
Lawrence Berkeley National Laboratory  
Berkeley, CA94720 (USA)

Dr. S. Hübener, Dr. S. Taut, Dr. A. Vahle  
Institut für Radiochemie, Forschungszentrum Rossendorf  
D-01314 Dresden

Dr. M. Schädel, Dr. W. Brüchle, Dr. V. G. Pershina  
Gesellschaft für Schwerionenforschung mbH  
Planckstraße 1, D-64291 Darmstadt

Dr. A. B. Yakushev, Dr. V. Ya. Lebedev, Dr. S. N. Timokhin  
Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, Joint Institute for Nuclear  
Research, Dubna (Rußland)

Dr. J.-P. Glatz  
European Commission, Directorate General JRC, Institute for  
Transuranium Elements  
D-76125 Karlsruhe

Dr. N. Trautmann  
Institut für Kernchemie der Universität  
D-55099 Mainz

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, vom deutschen Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) und von der Chemical Sciences Division des Office of Basic Energy Sciences, US Department of Energy, unterstützt. Die Autoren danken der letztgenannten Institution insbesondere für die Bereitstellung des <sup>248</sup>Cm-Targetmaterials im Rahmen des Programms zur Produktion von Transplutoniumnelementen am Oak Ridge National Laboratory. Wir danken dem Transuraninstitut Karlsruhe für die Lagerung von <sup>252</sup>Cf und die chemische Abtrennung von <sup>248</sup>Cm, den Mitarbeitern der Kernchemie Mainz für die Präparation eines <sup>248</sup>Cm-Targets sowie der Beschleunigermannschaft des GSI-UNILAC für die Produktion von <sup>22</sup>Ne-Strahlen hoher Intensität.

geführt worden sind.<sup>[3a,b]</sup> Unter dem Einfluß der zunehmenden Kernladung sehr schwerer Elemente erhöht sich die Bindungsenergie der s- und  $p_{1/2}$ -Orbitale. Dieser Effekt ist sowohl für die inneren als auch für die Valenzorbitale von Bedeutung. Gleichzeitig erfolgt eine Kontraktion der Orbitalradien. Die erhöhte Abschirmung der Kernladung bewirkt nun eine energetische Destabilisierung und eine radiale Expansion der äußeren d- und f-Orbitale. Offensichtlich werden nicht nur die atomaren Eigenschaften der schwersten Elemente beeinflusst, sondern die Chemie dieser Elemente ganz allgemein.<sup>[4]</sup> Die Schwierigkeiten, die Chemie der schwersten Elemente zu untersuchen, liegen in den kurzen Halbwertszeiten und den äußerst geringen Produktionsgeschwindigkeiten. Chemische Experimente können nur mit isolierten einzelnen Atomen durchgeführt werden. Das Nuklid  $^{265}\text{Sg}$  mit einer Halbwertszeit von  $7.4^{+3.3}_{-2.7}$  s wurde in der Fusionsreaktion  $^{248}\text{Cm}(^{22}\text{Ne},5n)^{265}\text{Sg}$  mit einer Produktionsgeschwindigkeit von nur drei Atomen pro Stunde am UNILAC-Beschleuniger der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) synthetisiert.<sup>[5]</sup> Trotz dieser Randbedingungen ist es gelungen, Sg (höchstwahrscheinlich in der Form des flüchtigen  $\text{SgO}_2\text{Cl}_2$ ), gaschromatographisch abzutrennen und die allererste thermochemische Eigenschaft einer Sg-Verbindung, die Adsorptionsenthalpie ( $\Delta H_a$ ) auf der stationären Phase (Quarz, oberflächenmodifiziert durch die reaktiven Komponenten des Trägergases), zu bestimmen.

Bedingt durch den vom  $^{22}\text{Ne}$ -Projektil übertragenen Impuls wurden Kernreaktionsprodukte aus dem dünnen  $^{248}\text{Cm}$ -Targetmaterial herausgeschleudert und in einer mit Kohlenstoffaerosolen beladenen Heliumatmosphäre abgebremst. Nach einer sehr kurzen Diffusionszeit adsorbierten die Reaktionsprodukte an der Oberfläche der angebotenen Aerosole und konnten – an diesen haftend – kontinuierlich durch eine dünne Kapillare zur On-Line-Gaschromatographie-Apparatur (OLGA) transportiert werden.<sup>[3a]</sup> Die mit den Kernreaktionsprodukten beladenen Aerosole wurden auf einem Quarzwollefilter in einem auf  $1000^\circ\text{C}$  geheizten Reaktionsofen gesammelt. Mit der Zugabe von Reaktivgasen –  $\text{Cl}_2$  gesättigt mit  $\text{SOCl}_2$  und Spuren von  $\text{O}_2$  – bildeten sich flüchtige Oxychloride, während die Kohlenstoffaerosole zu  $\text{CO}_2$  verbrannten. Die chromatographische Trennung erfolgte im anschließenden isothermen Teil der Säule. Bei Temperaturen von  $300^\circ\text{C}$  und höher durchquerten flüchtige Oxychloride die Säule ohne nennenswerte Retention, demgegenüber wurden weniger flüchtige Verbindungen viel länger zurückgehalten. So zerfallen die meisten Nuklide, die die Detektion des nuklearen Zerfalls von  $^{265}\text{Sg}$  stören, noch innerhalb der Säule. Der Anteil der Moleküle, die am Ausgang der Säule noch detektiert werden, hängt somit von der Retentionszeit in der Säule und der Halbwertszeit des Nuklids ab. Durch die Bestimmung der relativen Ausbeute bei verschiedenen isothermen Temperaturen kann die Retentionszeit gemessen und somit  $\Delta H_a$  bestimmt werden. Mit einem hochentwickelten Meßsystem gelang es, den  $\alpha$ -Zerfall von  $^{265}\text{Sg}$  und seiner Tochternuklide  $^{261}\text{Rf}$  und  $^{257}\text{No}$  eindeutigen nachzuweisen. Eine detaillierte Beschreibung der experimentellen Anordnung findet sich in Lit. [3a, 5].

Zwei Versuchsreihen wurden bei der GSI durchgeführt. In einem ersten Experiment wurde  $^{265}\text{Sg}$  nach erfolgter chemi-

scher Abtrennung bei isothermen Temperaturen von  $300$  und  $400^\circ\text{C}$  in der OLGA-Anordnung eindeutig über die Beobachtung von korrelierten  $\alpha$ -Zerfallsketten identifiziert.<sup>[2]</sup> Bei diesen Temperaturen kann die flüchtige Sg-Verbindung die Säule schnell passieren. In einem zweiten Experiment bei  $350^\circ\text{C}$  isothermer Temperatur wurden die Resultate des ersten Experiments durch die Beobachtung weiterer  $^{265}\text{Sg}$ -Zerfallsketten bestätigt.<sup>[5]</sup> Ohne Veränderung anderer experimenteller Parameter wurde die isotherme Temperatur auf  $250^\circ\text{C}$  abgesenkt und die Ausbeute von  $^{265}\text{Sg}$  mit einer ähnlichen Empfindlichkeit wie bei den Experimenten bei höherer isothermer Temperatur gemessen. Um sicherzustellen, daß die chemische Apparatur einwandfrei funktionierte, wurde das Nuklid  $^{168}\text{W}$  simultan durch eine geringfügige Zumischung von  $^{152}\text{Gd}$  zum  $^{248}\text{Cm}$  Targetmaterial gebildet und dessen Ausbeute kontinuierlich überwacht. In Abbildung 1 sind die relativen Ausbeuten flüchtiger Oxychloride

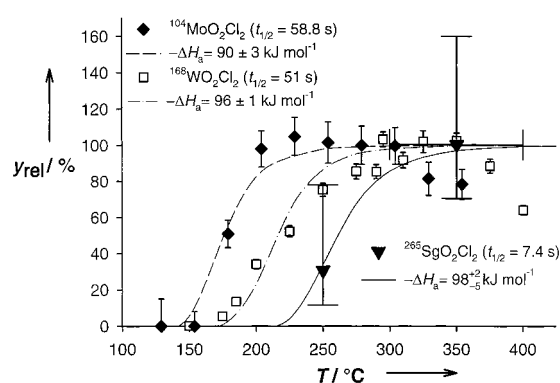


Abbildung 1. Relative Ausbeute  $y_{\text{rel}}$  an  $\text{MO}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Sg}$ ) in Abhängigkeit der isothermen Temperatur der Chromatographiesäule.

von kurzlebigen Mo-, W- und Sg-Nukliden als Funktion der isothermen Temperatur dargestellt. Die Ausbeutekurve für  $^{168}\text{W}$  wurde mit derselben Chromatographiesäule unter denselben experimentellen Bedingungen gemessen, wie sie für das Sg-Experiment verwendet wurden. Die Ausbeutekurve für  $^{104}\text{Mo}$  wurde in einem früheren Experiment bestimmt.<sup>[6]</sup> Die durchgezogenen Linien zeigen das Resultat einer Monte-Carlo-Simulation, die die Wanderung eines einzelnen Moleküls durch die Chromatographiesäule modelliert. Der einzige variable Parameter in diesem Modell ist  $\Delta H_a$ .<sup>[7]</sup> Wie bereits in vorangegangenen Publikationen diskutiert wurde, ergeben thermodynamische Abschätzungen, daß Mo und W sehr wahrscheinlich als Dioxydichloride isoliert worden sind.<sup>[6, 8]</sup>

In Experimenten bei isothermen Temperaturen zwischen  $300$  und  $400^\circ\text{C}$  wurden insgesamt zehn Zerfallsketten dem Zerfall von  $^{265}\text{Sg}$  zugeordnet.<sup>[5]</sup> Da bei allen Messungen bei  $300$ ,  $350$  und  $400^\circ\text{C}$  Zerfallsketten von  $^{265}\text{Sg}$  beobachtet worden sind, die innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Produktionsgeschwindigkeit ergaben, wurden in Abbildung 1 alle drei Meßpunkte zu einem Datenpunkt bei  $350^\circ\text{C}$  zusammengefaßt. Aus der Tatsache, daß bei allen Temperaturen ähnliche Ausbeuten gemessen wurden, läßt sich auch ableiten, daß die flüchtige Sg-Verbindung die Chromatographiesäule mit einer kürzeren Retentionszeit passiert hat. In der Messung bei  $250^\circ\text{C}$  konnten drei Zerfallsketten dem  $^{265}\text{Sg}$  zugeordnet werden. Dies entspricht einer relativen Ausbeute

von  $30^{+47}_{-18}$  %. Für das simultan produzierte  $^{168}\text{W}$  wurde – in Übereinstimmung mit früheren Messungen – bei  $250^\circ\text{C}$  eine mittlere Ausbeute von  $47 \pm 3$  % bezogen auf die bei  $350^\circ\text{C}$  beobachtet. Die niedrigere Ausbeute der Sg-Verbindung bei  $250^\circ\text{C}$  im Vergleich zu der bei  $350 \pm 50^\circ\text{C}$  ist deshalb auf eine beträchtlich längere Retentionszeit in der Säule bei  $250^\circ\text{C}$  zurückzuführen. Wegen der relativ großen, sich sogar leicht überlappenden Fehlerbereiche für beide Sg-Datenpunkte wurde eine sorgfältige statistische Analyse durchgeführt, aus der als wahrscheinlichster Wert für  $-\Delta H_a(\text{SgO}_2\text{Cl}_2) = 98^{+2}_{-3} \text{ kJ mol}^{-1}$  (68 % Fehlerintervall) resultierte. Für  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  wurde  $-\Delta H_a(\text{WO}_2\text{Cl}_2) = 96 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt und für  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$   $-\Delta H_a(\text{MoO}_2\text{Cl}_2) = 90 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die größeren Fehlergrenzen für  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  reflektieren die systematischen Unsicherheiten, die aus der Tatsache resultieren, daß die Messung mit Mo in einem früheren Experiment unter etwas anderen experimentellen Bedingungen durchgeführt worden ist.<sup>[6]</sup> Die Flüchtigkeitsabfolge von  $\text{MO}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Sg}$ ) auf der stationären Phase ist  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 > \text{WO}_2\text{Cl}_2 \approx \text{SgO}_2\text{Cl}_2$ . Die Wahrscheinlichkeit, daß  $\text{SgO}_2\text{Cl}_2$  die gleiche oder sogar eine höhere Flüchtigkeit als  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  aufweist, ist kleiner als 15 %.

Die experimentell mit trägerfreien Mengen (bei angenäherter Nullbedeckung der Oberfläche) bestimmten  $\Delta H_a$ -Werte können direkt mit den makroskopischen Sublimationsenthalpien  $\Delta H_s$  korreliert werden. Die durch die Messung von 30 Chloriden und Oxychloriden auf Quarzoberfläche empirisch ermittelte lineare Korrelation zwischen  $\Delta H_a$  und  $\Delta H_s$  (Abbildung 2) kann nun zur direkten Abschätzung von

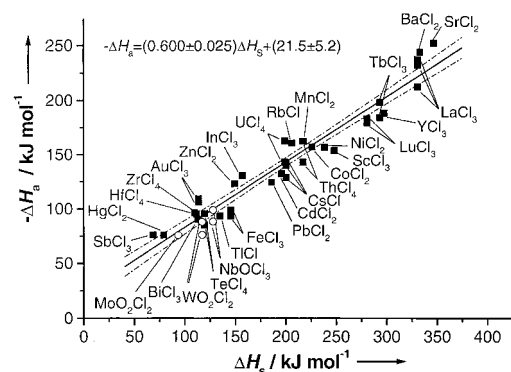


Abbildung 2. Empirischer Zusammenhang zwischen der makroskopischen Sublimationsenthalpie  $\Delta H_s$  und der Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_a$  einzelner Moleküle (■: Chloride, ○: Oxychloride) auf einer Quarzoberfläche.

$\Delta H_s(\text{SgO}_2\text{Cl}_2) = 127^{+10}_{-21} \text{ kJ mol}^{-1}$  verwendet werden, obwohl das Adsorptionsverhalten von nur wenigen einzelnen Molekülen untersucht worden ist.  $\Delta H_s(\text{SgO}_2\text{Cl}_2)$  ist eine sehr wichtige Größe um beispielsweise  $\Delta H_s(\text{Sg})$  zu bestimmen. Für Sg wird eine ähnlich große oder sogar eine höhere Sublimationsenthalpie wie für W erwartet. Wolfram ist bisher das Element mit der geringsten Flüchtigkeit im Periodensystem.<sup>[9]</sup>

Eingegangen am 3. Februar 1999 [Z12993]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2212–2213

**Stichwörter:** Gaschromatographie • Gasphasenchemie • Seaborgium • Thermochemie • Transuranelemente

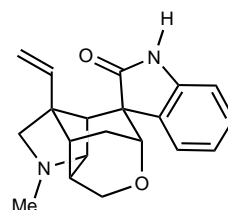
- [1] International Union of Pure and Applied Chemistry, Inorganic Chemistry Division, Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 2471–2473.
- [2] M. Schädel, W. Brüchle, R. Dressler, B. Eichler, H. W. Gäggeler, R. Günther, K. E. Gregorich, D. C. Hoffman, S. Hübener, D. T. Jost, J. V. Kratz, W. Paulus, D. Schumann, S. Timokhin, N. Trautmann, A. Türlér, G. Wirth, A. Yakushev, *Nature* **1997**, 388, 55–57.
- [3] a) A. Türlér, *Radiochim. Acta* **1996**, 72, 7–17; b) M. Schädel, *Radiochim. Acta* **1996**, 70/71, 207–223.
- [4] V. G. Pershina, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1977–2010.
- [5] A. Türlér, R. Dressler, B. Eichler, H. W. Gäggeler, D. T. Jost, M. Schädel, W. Brüchle, K. E. Gregorich, N. Trautmann, S. Taut, *Phys. Rev. C* **1998**, 57, 1648–1655.
- [6] M. Gärtner, M. Boettger, B. Eichler, H. W. Gäggeler, M. Grantz, S. Hübener, D. T. Jost, D. Piguet, R. Dressler, A. Türlér, A. B. Yakushev, *Radiochim. Acta* **1997**, 78, 59–68.
- [7] I. Zvara, *Radiochim. Acta* **1985**, 38, 95–101.
- [8] V. Pershina, B. Fricke, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 8748–8751.
- [9] B. Eichler, *Kernenergie* **1976**, 10, 307–311.

## Totalsynthese von (+)-Gelsedin

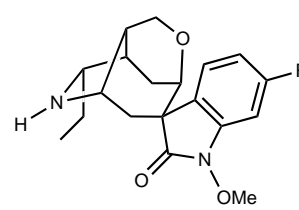
Winfred G. Beyersbergen van Henegouwen,  
Rutger M. Fieseler, Floris P. J. T. Rutjes und  
Henk Hiemstra\*

Die Pflanzenarten der Gattung *Gelsemium* (Loganiaceae) enthalten eine Reihe von Indolalkaloiden mit unterschiedlichen, bemerkenswert komplexen Strukturen wie Gelsemin **1** und Gelsedin **2**.<sup>[1]</sup> Während Totalsynthesen von racemischem Gelsemin von unserer<sup>[2]</sup> und anderen Arbeitsgruppen<sup>[3]</sup> bereits veröffentlicht worden sind, beschreiben wir hier die erste Totalsynthese von enantiomerenreinem (+)-Gelsedin. Wir befaßten uns mit den *Gelsemium*-Alkaloiden wegen ihrer reizvollen Molekülstruktur und den interessanten biologischen Aktivitäten, die einige dieser Naturstoffe aufweisen. Extrakte aus *Gelsemium*-Arten sind in der Medizin, besonders in der traditionellen Medizin Chinas,<sup>[1]</sup> seit langem bekannt.

Gelsedin **2** wurde 1953 von Schwarz und Marion<sup>[4]</sup> aus gelbem Jasmin (*Gelsemium sempervirens*) isoliert und später auch in *G. elegans* nachgewiesen.<sup>[5]</sup> Die Struktur wurde 1962 von Wenkert et al.<sup>[6]</sup> durch einen spektroskopischen Vergleich mit dem 11-Methoxy-Analogon Gelsemicin **3** aufgeklärt, dessen Struktur schon 1961 von Przybylska und Marion<sup>[7]</sup> durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt worden war.



**1:** Gelsemin



**2:** Gelsedin, R = H  
**3:** Gelsemicin, R = OMe

[\*] Prof. Dr. H. Hiemstra, W. G. Beyersbergen van Henegouwen, R. M. Fieseler, Dr. F. P. J. T. Rutjes  
Laboratory of Organic Chemistry  
Institute of Molecular Chemistry, University of Amsterdam  
Nieuwe Achtergracht 129, NL-1018 WS Amsterdam (Niederlande)  
Fax: (+31) 20-5255670  
E-mail: henkh@org.chem.uva.nl