

- [1] Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. 4. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1977, Bd. 13, S. 55ff.
 [2] R. Breslow, R. J. Corcoran, B. B. Snider, R. J. Doll, P. L. Khanna, R. Kaley, J. Am. Chem. Soc. 99, 905 (1977).
 [3] G. Höfle, W. Steglich, Synthesis 1972, 619.
 [4] Eutektische Mischung von Biphenyl und Dibenzofuran.
 [5] S. A. Szilifzogel, V. Gerris, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 74, 1462 (1955).

Präparative Trennung von Lanthanoiden durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)^[1,2]

Von Werner Weuster und Hermann Specker^[1,2]

Professor Wilhelm Klemm zum 85. Geburtstag gewidmet

Dünnschichtchromatographisch und durch HPLC können alle Lanthanoide in μg -Mengen in kurzer Zeit *analytisch* getrennt werden^[1]. Es gelang auch, durch HPLC alle Lanthanoide in Erzen, technischen Produkten und bestrahlten Brennlementen zu trennen und mit guter Genauigkeit zu bestimmen^[2].

Wir haben nun versucht, zunächst in mg-Mengen einzelne Lanthanoide rein zu isolieren. Zuerst wurde eine Mischung mit insgesamt 4.64 mg Sm, Gd, Eu und Tb nach den analytischen Erfahrungen chromatographiert (Abb. 1). Als Laufmittel diente Diisopropylether/Tetrahydrofuran/Salpetersäure (100:44:3). Das Eluat wurde in Abständen von 0.3

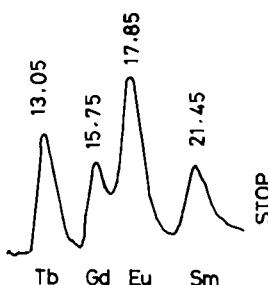


Abb. 1. HPLC-Trennung der Elemente Tb, Gd, Eu und Sm mit Retentionszeiten (min). Säule: Merck Si 40 (250 x 7 mm); Geräte: HPLC-Gerät 1084 B der Firma Hewlett-Packard, Fluoreszenzdetektor Schoeffel-Instruments; Detektion: Fluoreszenzlösung beim Durchbruch der Lanthanoide ohne Reagenszusatz.

min gesammelt; über einen eingebauten Integrator wurden die Peakflächen in Abständen von 0.3 min erfaßt und ausgedruckt. Dadurch war eine direkte Bestimmung des Gehalts jeder Fraktion möglich. Aus Abbildung 1 ist bereits ersichtlich, daß Sm und Tb rein vorliegen, während sich Gd und Eu, wie auch dünnschichtchromatographisch nachgewiesen wurde, in zwei Fraktionen überlappen. Zur Kontrolle wurden zum reinen Sm 1% des Nachbarelements Eu, zum Tb 1% Gd zugesetzt; diese Zugaben ließen sich dünnschichtchromatographisch sehr gut nachweisen. Demnach ist die Reinheit von Sm und Tb mit Sicherheit >99%. Weitere Untersuchungen mit dem schwerer zu trennenden Paar Gd - Eu in unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen (bis 10:1) ergaben bei 17 Fraktionen eine Überlappung von zwei Fraktionen, acht Fraktionen des Gd enthielten weniger als 1% Eu, sieben Fraktionen des Eu weniger als 1% Gd.

[*] Prof. Dr. H. Specker, Dr. W. Weuster
Lehrstuhl Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

[**] Wir danken Dr. F. Eisenbeiß, Firma Merck, für die HPLC-Säulen.

Als praktische Anwendung haben wir einen Monazitsand präparativ getrennt. Die aufgegebene Probenmenge an Lanthanoiden betrug 5.2 mg. Durch HPLC-Analyse ließen sich La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Y und Er nachweisen (Abb. 2). Von

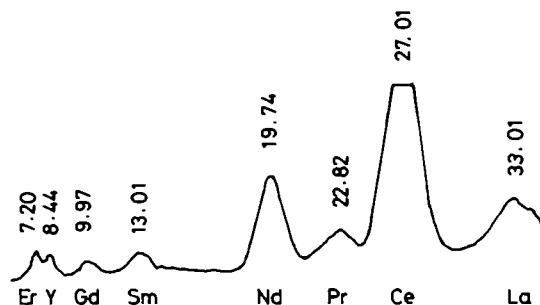


Abb. 2. HPLC-Trennung eines Monazitsandes mit Retentionszeiten (min). Säule, Geräte und Detektion siehe Legende zu Abb. 1.

den insgesamt 85 Fraktionen enthielten 4 reines Er, 2 reines Y, 6 reines Gd, 5 reines Sm, 10 reines Nd, 4 reines Pr, 12 reines Ce und 18 reines La, wobei die Reinheit $\geq 99\%$ beträgt, wie durch das Zugabeverfahren dünnschichtchromatographisch bestätigt wurde. Diese Trennungen erfordern insgesamt 35 min.

Wir benutzten Säulen mit einer Kapazität von 5 mg. Es ist zu erwarten, daß größere Säulen bei gleichen Retentionszeiten und wesentlich höherem Fluß Trennungen im g-Bereich ermöglichen.

Eingegangen am 30. Juli 1980 [Z 647]

CAS-Registry-Nummern:

Er: 7440-52-0; Y: 7440-65-5; Gd: 7440-54-2; Sm: 7440-19-9; Nd: 7440-00-8; Pr: 7440-10-0; Ce: 7440-45-1; La: 7439-91-0; Tb: 7440-27-9; Eu: 7440-53-1.

- [1] K. Jung, H. Specker, Fresenius Z. Anal. Chem. 288, 28 (1977); K. Jung, W. Weuster, H. Specker, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 1131 (1979).
 [2] K. Jung, H. Specker, Fresenius Z. Anal. Chem. 300, 15 (1980); R. Starke, W. Weuster, H. Specker, ibid. 300, 287 (1980).

cyclo-Leu⁵-Enkephalin^[1]

Von Horst Kessler und Günter Hölzemann^[1]

Entdeckung, Isolierung und Konstitutionsaufklärung der Enkephaline

H-Tyr¹-Gly²-Gly³-Phe⁴-Xxx⁵-OH
 (1), Xxx = Leu, Leu⁵-Enkephalin;
 (2), Xxx = Met, Met⁵-Enkephalin

als endogene Liganden für den Opiat-Rezeptor erregten erhebliches Aufsehen. Konformationsstudien an diesen Penta-peptiden ließen zwar auf eine bevorzugte Konformation mit einer β -Schleife zwischen den Aminosäuren 5 \rightarrow 2 schließen^[2], doch sind das Gerüst und die Seitenketten sehr flexibel und ermöglichen die Beteiligung vieler Konformationen am Gleichgewicht in Lösung^[2,3]. Rückschlüsse auf Rezeptorgeometrie und Vergleiche mit der Raumstruktur des starren Morphins sind daher problematisch. Unsere Befunde an cyclischen Pentapeptiden^[1,4,5] ließen für cyclo-Enkephaline eine beträchtlich eingeschränkte Beweglichkeit erwarten.

[*] Prof. Dr. H. Kessler, Dipl.-Chem. G. Hölzemann
Institut für Organische Chemie der Universität
Chemiegebäude, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50