

mond films to powder, c) recrystallization of the diamond powder at 52000 atm and 1200°. The first two steps could easily be replaced by our method. Additionally, the purity of ¹²C-diamonds could be enhanced further by the process described, since the laser-induced pyrolysis of C₂H₄ takes place in the gas phase in the absence of walls. Therefore, the purity of the diamond powder obtained depends exclusively on the purity of the educt gases.

Finally, the homogeneous gas-phase synthesis of diamond grains may shed light on the origin of interstellar diamond grains found in high concentrations in meteorites [9][18].

We thank Prof. R. Giovanoli, B. Wild-Frey, E. Ettinger, and R. Steiner (laboratory for electron microscopy, University of Bern, Switzerland) for their support with the TEM measurements and the evaluation of the electron diffraction patterns. Financial support by the *Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*, Switzerland is gratefully acknowledged.

Received: December 10, 1990

- [1] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf, jr., *Nature (London)* **1955**, 176, 51.
- [2] H. P. Bovenkerk, F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf, jr., *Nature (London)* **1959**, 184, 1094.
- [3] H. J. Rodewald, *Chimia* **1960**, 14, 162.
- [4] H. J. Rodewald, *Chimia* **1961**, 15, 251.
- [5] H. J. Rodewald, *Chimia* **1961**, 15, 358.
- [6] K. E. Spear, *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, 72, 171.
- [7] P. K. Bachmann, R. Messier, *Chem. Eng. News* **1989**, 67, 24.
- [8] P. K. Bachmann, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 195.
- [9] R. S. Lewis, T. Ming, J. F. Wacker, E. Anders, E. Steel, *Nature (London)* **1987**, 326, 160.
- [10] F. J. M. Rietmeijer, I. D. R. Mackinnon, *Nature (London)* **1987**, 326, 162.
- [11] J. A. Nuth III, *Nature (London)* **1987**, 329, 589.
- [12] P. Badziag, W. S. Verwoerd, W. P. Ellis, N. R. Greiner, *Nature (London)* **1990**, 343, 244.
- [13] J. A. Nuth III, *Astrophys. Space. Sci.* **1987**, 139, 103.
- [14] M. Frenklach, R. Kematick, D. Huang, W. Howard, K. E. Spear, A. W. Phelps, R. J. Koba, *J. Appl. Phys.* **1989**, 66, 395.
- [15] W. Howard, D. Huang, J. Yuan, M. Frenklach, K. E. Spear, R. Koba, A. W. Phelps, *J. Appl. Phys.* **1990**, 68, 1247.
- [16] P. R. Buerki, S. Leutwyler, accepted for publication in *J. Appl. Phys.* **1991**, 69/3.
- [17] P. R. Buerki, S. Leutwyler, Proc. Diamond Films '90, First European Conference on Diamond and Diamond-like Carbon Coatings, Sept. 17–19, 1990, Crans-Montana, Switzerland, to be published in *Surface Coatings Technol.*
- [18] T. R. Anthony, W. F. Banholzer, J. F. Fleischer, L. Wei, P. K. Kuo, R. L. Thomas, R. W. Pryor, *Phys. Rev., B* **1990**, 42, 1104.
- [19] P. R. Buerki, S. Leutwyler, submitted to *Nature*.

Chimia 45 (1991) 13–15

© Schweiz. Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Chirale stationäre Phasen mit (+)-(R)-N-(1-Phenylethyl)-N'-[3-(diethoxymethylsilyl)propyl]harnstoff für die direkte Enantiomeren-trennung mit Kapillargaschromatographie und überkritischer Fluidchromatographie

André Marti [1], Peter Krähenbühl, René Brügger und Hans Arm*

Abstract. Five different polymer stationary phases with (+)-(R)-N-(1-phenylethyl)-N'-[3-(diethoxymethylsilyl)propyl]urea as the chiral selector have been synthesized and tested for direct enantiomer separation in capillary gas and supercritical fluid chromatography.

Einleitung

Die komplexe Chemie der Lebensvorgänge basiert weitgehend auf Wechselwirkungen zwischen chiralen Molekülen. Enantiomerenreine Wirkstoffe können durch asymmetrische Synthesen, Verwendung enantiomerenreiner Synthesebausteine oder durch Enantiomeren-trennung erhalten wer-

den. In jedem Fall ist eine Überprüfung der Enantiomerenreinheit notwendig. Da sich die Enantiomere nur in ihren Wechselwirkungen mit anderen chiralen Substanzen unterscheiden, ist für die Trennung eine chirale Umgebung nötig. Eine meist aufwendige Möglichkeit für die Trennung der Enantiomere ist die klassische Methode der fraktionierten Kristallisation diastereoisomerer Salze. Wesentlich einfacher sind chromatographische Trennverfahren, bei welchen auch weitere Begleitstoffe abgetrennt werden können: neben der Herstellung diastereoisomerer Derivate mit an-

schliessender Trennung in achiralem Milieu und der Trennung mit chiralen Zusätzen in der mobilen Phase ist vor allem die Trennung auf einer chiralen stationären Phase (CSP) eine wichtige Trennmethode.

In der Kapillargaschromatographie (GC) ist die Trennleistung sehr hoch, aber es können nur leichtflüchtige Verbindungen enantioselektiv getrennt werden. Weiter ist eine hohe Temperatur für die Trennung notwendig, wobei die Enantioselektivität mit zunehmender Temperatur abnimmt. Idealerweise wäre die Chromatographie in Kapillarsäulen mit einem überkritischen Fluid als mobiler Phase (SFC = supercritical fluid chromatography), wo Trennungen mit hoher Trennleistung bei tieferen Temperaturen möglich sind. In der SFC muss die stationäre Phase in der Kapillare immobilisiert, das heisst kovalent an die Kapillarwand gebunden und/oder räumlich vernetzt sein, da sie sonst durch die mobile Phase herausgewaschen wird. Als stationäre Phasen für die Kapillar-SFC wurden bereits immobilisierte Polysiloxane mit chiralen Gruppen verwendet [2–4].

In dieser Arbeit wird die Immobilisierung eines Harnstoff-Derivates für die Enantiomeren-trennung mit GC und Kapillar-SFC untersucht. Ähnliche Phasen sind für die Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) bereits kommerziell erhältlich [5]. Es wurden fünf Phasen mit (+)-(R)-N-(1-Phenylethyl)-N'-[3-(diethoxymethylsilyl)propyl]harnstoff als chiralem Selektor auf verschiedene Art polymerisiert (*Schema*). Als Vergleich wurde eine Phase mit (+)-(R)-N-(1-Naphthylethyl)-N'-[3-(diethoxymethylsilyl)propyl]harnstoff hergestellt. Die Phasen konnten zum Teil immobilisiert werden. Eine Phase mit hohem Immobilisierungsgrad wurde in der SFC verwendet.

*Korrespondenz: Prof. Dr. H. Arm
Institut für Organische Chemie, Universität Bern
Freiestrasse 3, CH–3012 Bern

mond films to powder, c) recrystallization of the diamond powder at 52000 atm and 1200°. The first two steps could easily be replaced by our method. Additionally, the purity of ¹²C-diamonds could be enhanced further by the process described, since the laser-induced pyrolysis of C₂H₄ takes place in the gas phase in the absence of walls. Therefore, the purity of the diamond powder obtained depends exclusively on the purity of the educt gases.

Finally, the homogeneous gas-phase synthesis of diamond grains may shed light on the origin of interstellar diamond grains found in high concentrations in meteorites [9][18].

We thank Prof. R. Giovanoli, B. Wild-Frey, E. Ettinger, and R. Steiner (laboratory for electron microscopy, University of Bern, Switzerland) for their support with the TEM measurements and the evaluation of the electron diffraction patterns. Financial support by the *Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*, Switzerland is gratefully acknowledged.

Received: December 10, 1990

- [1] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf, jr., *Nature (London)* **1955**, 176, 51.
- [2] H. P. Bovenkerk, F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf, jr., *Nature (London)* **1959**, 184, 1094.
- [3] H. J. Rodewald, *Chimia* **1960**, 14, 162.
- [4] H. J. Rodewald, *Chimia* **1961**, 15, 251.
- [5] H. J. Rodewald, *Chimia* **1961**, 15, 358.
- [6] K. E. Spear, *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, 72, 171.
- [7] P. K. Bachmann, R. Messier, *Chem. Eng. News* **1989**, 67, 24.
- [8] P. K. Bachmann, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 195.
- [9] R. S. Lewis, T. Ming, J. F. Wacker, E. Anders, E. Steel, *Nature (London)* **1987**, 326, 160.
- [10] F. J. M. Rietmeijer, I. D. R. Mackinnon, *Nature (London)* **1987**, 326, 162.
- [11] J. A. Nuth III, *Nature (London)* **1987**, 329, 589.
- [12] P. Badziag, W. S. Verwoerd, W. P. Ellis, N. R. Greiner, *Nature (London)* **1990**, 343, 244.
- [13] J. A. Nuth III, *Astrophys. Space. Sci.* **1987**, 139, 103.
- [14] M. Frenklach, R. Kematick, D. Huang, W. Howard, K. E. Spear, A. W. Phelps, R. J. Koba, *J. Appl. Phys.* **1989**, 66, 395.
- [15] W. Howard, D. Huang, J. Yuan, M. Frenklach, K. E. Spear, R. Koba, A. W. Phelps, *J. Appl. Phys.* **1990**, 68, 1247.
- [16] P. R. Buerki, S. Leutwyler, accepted for publication in *J. Appl. Phys.* **1991**, 69/3.
- [17] P. R. Buerki, S. Leutwyler, Proc. Diamond Films '90, First European Conference on Diamond and Diamond-like Carbon Coatings, Sept. 17–19, 1990, Crans-Montana, Switzerland, to be published in *Surface Coatings Technol.*
- [18] T. R. Anthony, W. F. Banholzer, J. F. Fleischer, L. Wei, P. K. Kuo, R. L. Thomas, R. W. Pryor, *Phys. Rev., B* **1990**, 42, 1104.
- [19] P. R. Buerki, S. Leutwyler, submitted to *Nature*.

Chimia 45 (1991) 13–15

© Schweiz. Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Chirale stationäre Phasen mit (+)-(R)-N-(1-Phenylethyl)-N'-[3-(diethoxymethylsilyl)propyl]harnstoff für die direkte Enantiomeren-trennung mit Kapillargaschromatographie und überkritischer Fluidchromatographie

André Marti [1], Peter Krähenbühl, René Brügger und Hans Arm*

Abstract. Five different polymer stationary phases with (+)-(R)-N-(1-phenylethyl)-N'-[3-(diethoxymethylsilyl)propyl]urea as the chiral selector have been synthesized and tested for direct enantiomer separation in capillary gas and supercritical fluid chromatography.

Einleitung

Die komplexe Chemie der Lebensvorgänge basiert weitgehend auf Wechselwirkungen zwischen chiralen Molekülen. Enantiomerenreine Wirkstoffe können durch asymmetrische Synthesen, Verwendung enantiomerenreiner Synthesebausteine oder durch Enantiomeren-trennung erhalten wer-

den. In jedem Fall ist eine Überprüfung der Enantiomerenreinheit notwendig. Da sich die Enantiomere nur in ihren Wechselwirkungen mit anderen chiralen Substanzen unterscheiden, ist für die Trennung eine chirale Umgebung nötig. Eine meist aufwendige Möglichkeit für die Trennung der Enantiomere ist die klassische Methode der fraktionierten Kristallisation diastereoisomerer Salze. Wesentlich einfacher sind chromatographische Trennverfahren, bei welchen auch weitere Begleitstoffe abgetrennt werden können: neben der Herstellung diastereoisomerer Derivate mit an-

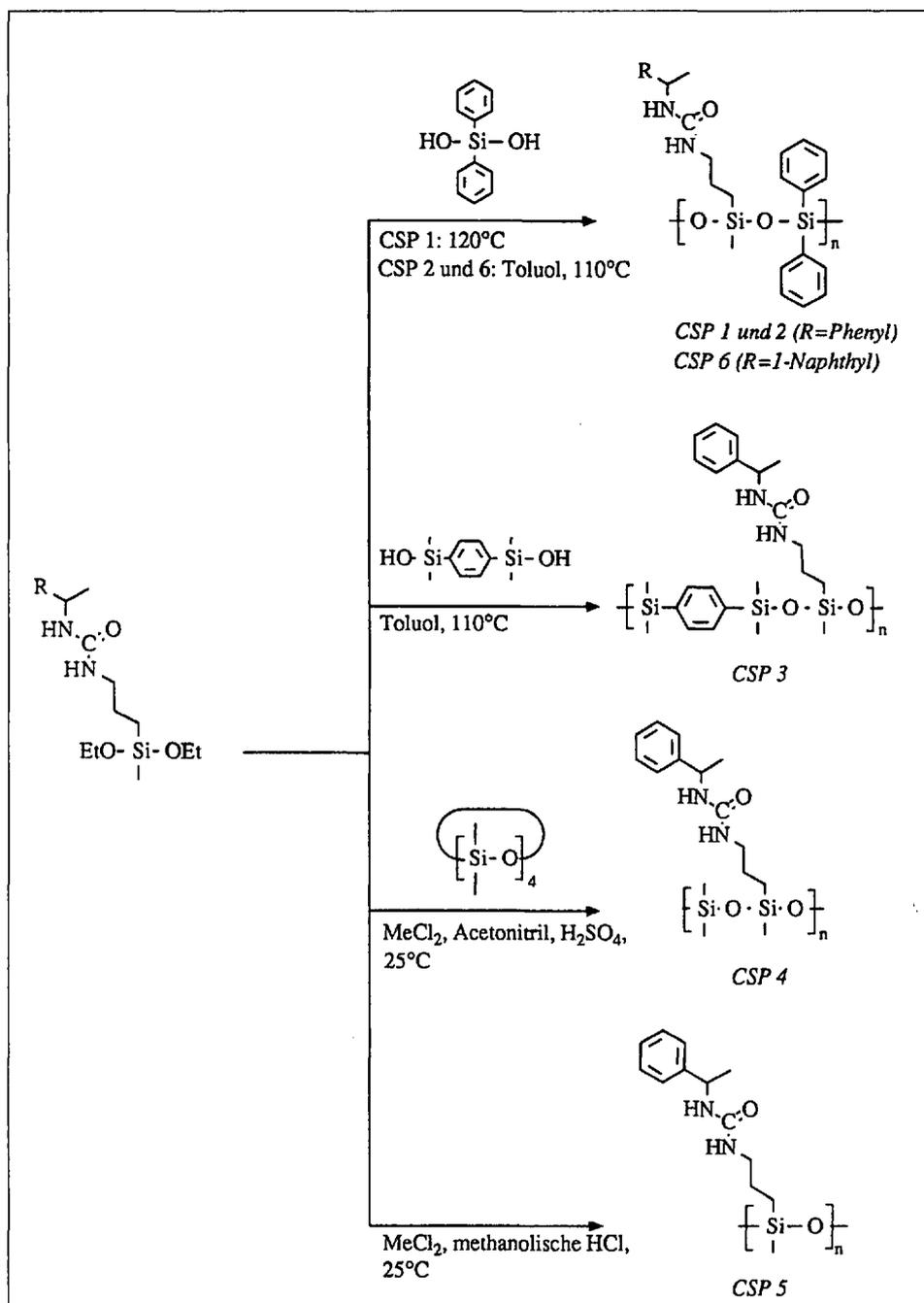
schliessender Trennung in achiralem Milieu und der Trennung mit chiralen Zusätzen in der mobilen Phase ist vor allem die Trennung auf einer chiralen stationären Phase (CSP) eine wichtige Trennmethode.

In der Kapillargaschromatographie (GC) ist die Trennleistung sehr hoch, aber es können nur leichtflüchtige Verbindungen enantioselektiv getrennt werden. Weiter ist eine hohe Temperatur für die Trennung notwendig, wobei die Enantioselektivität mit zunehmender Temperatur abnimmt. Idealerweise wäre die Chromatographie in Kapillarsäulen mit einem überkritischen Fluid als mobiler Phase (SFC = supercritical fluid chromatography), wo Trennungen mit hoher Trennleistung bei tieferen Temperaturen möglich sind. In der SFC muss die stationäre Phase in der Kapillare immobilisiert, das heisst kovalent an die Kapillarwand gebunden und/oder räumlich vernetzt sein, da sie sonst durch die mobile Phase herausgewaschen wird. Als stationäre Phasen für die Kapillar-SFC wurden bereits immobilisierte Polysiloxane mit chiralen Gruppen verwendet [2–4].

In dieser Arbeit wird die Immobilisierung eines Harnstoff-Derivates für die Enantiomeren-trennung mit GC und Kapillar-SFC untersucht. Ähnliche Phasen sind für die Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) bereits kommerziell erhältlich [5]. Es wurden fünf Phasen mit (+)-(R)-N-(1-Phenylethyl)-N'-[3-(diethoxymethylsilyl)propyl]harnstoff als chiralem Selektor auf verschiedene Art polymerisiert (*Schema*). Als Vergleich wurde eine Phase mit (+)-(R)-N-(1-Naphthylethyl)-N'-[3-(diethoxymethylsilyl)propyl]harnstoff hergestellt. Die Phasen konnten zum Teil immobilisiert werden. Eine Phase mit hohem Immobilisierungsgrad wurde in der SFC verwendet.

*Korrespondenz: Prof. Dr. H. Arm
Institut für Organische Chemie, Universität Bern
Freiestrasse 3, CH–3012 Bern

Schema. Synthese der chiralen stationären Phasen ausgehend von (+)-(R)-N-(1-Phenylethyl)-N'-[3-(diethoxymethylsilyl)propyl]harnstoff



Experimenteller Teil

Herstellung der chiralen stationären Phasen (CSP)

Herstellung von (+)-(R)-N-(1-Phenylethyl)-N'-[3-(diethoxymethylsilyl)propyl]harnstoff. Zu einer Lsg. von 1,5 ml (7,1 mmol) (3-Aminopropyl)methyldiethoxysilan in 10 ml Et₂O (destilliert über Na) wurde unter Kühlung (Eisbad) langsam 1 ml (7,1 mmol) (+)-(R)-1-Phenylethyl-isocyanat zugetropft. Anschliessend liess man auf RT. erwärmen und rührte das Gemisch über Nacht unter N₂. Nach dem Abdampfen des Lsgm. blieb ein farbloses Öl zurück, welches mit Kugelrohrdestillation gereinigt wurde (Ausbeute über 95%).

Copolymerisation von (+)-(R)-N-(1-Phenylethyl)-N'-[3-(diethoxymethylsilyl)propyl]harnstoff mit Diphenylsilandiol (CSP 1 und 2). Dieses Copolymer wurde auf zwei verschiedene Arten hergestellt. Bei der ersten Methode (CSP 1) wurde die Kapillare mit einer äquimolaren Mischung aus Diphenylsilandiol und Harnstoff-Derivat belegt. Die Kondensation erfolgte dann *in situ* während dem Konditionieren der Säule im Gaschromatographen bei 120°.

Bei der zweiten Methode (CSP 2) wurde die Polymerisation chemisch-präparativ vor dem Belegen der

Kapillare durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden 175,9 mg (0,52 mmol) Harnstoff-Derivat und 112,6 mg (0,52 mmol) Diphenylsilandiol in 20 ml trockenem Toluol gelöst. Das Toluol wurde während 4 h langsam aus dem Reaktionsgefäss abdestilliert. Dadurch wurde das bei der Kondensation entstehende EtOH als Azeotrop aus dem Gemisch entfernt. Am Schluss blieb ein sehr zähflüssiges Öl zurück. Mit ¹H-NMR-Spektroskopie konnten keine EtO-Gruppen mehr festgestellt werden. Untersuchungen mit Gel-Chromatographie zeigten jedoch, dass auf diese Weise nur Oligomere mit einer Molmasse kleiner als 2000 g/mol entstanden waren.

Copolymerisation von (+)-(R)-N-(1-Phenylethyl)-N'-[3-(diethoxymethylsilyl)propyl]harnstoff mit 1,4-Bis(hydroxydimethylsilyl)benzol (CSP 3). Zu einer Mischung von 135,0 mg (0,40 mmol) Harnstoff-Derivat und 90,4 mg (0,40 mmol) 1,4-Bis(hydroxydimethylsilyl)benzol gab man 10 ml mit Tetramethylammonium-hydroxid gesättigtes Toluol zu und erhitzte während 4 h unter N₂ auf 110°. Nach Abdestillieren des Lsgm. blieb ein farbloses, sehr zähflüssiges Öl zurück.

Copolymerisation von (+)-(R)-N-(1-Phenylethyl)-N'-[3-(diethoxymethylsilyl)propyl]harnstoff mit Octamethylcyclotetrasiloxan (CSP 4). Dieses Polymer wur-

de nach einer Vorschrift von Lee [6] mit H₂SO₄ als Katalysator hergestellt. Nach der Aufarbeitung erhielt man einen gummiartigen, farblosen Rückstand in sehr geringer Ausbeute.

Polymerisation von (+)-(R)-N-(1-Phenylethyl)-N'-[3-(diethoxymethylsilyl)propyl]harnstoff (CSP 5). 0,5 g Harnstoff-Derivat wurden in 20 ml CH₂Cl₂ gelöst. Zu dieser Lsg. tropfte man 0,5 ml methanolische HCl zu. Man rührte über Nacht bei RT. Danach wurde die HCl durch mehrmaliges Waschen mit destilliertem H₂O entfernt. Nach dem Trocknen über Mg₂SO₄ wurde das Lsgm. abdestilliert. Es blieb ein spröder, klarer Feststoff zurück. Mit ¹H-NMR-Spektroskopie konnten keine EtO-Gruppen mehr festgestellt werden. Die Untersuchung mit Gel-Chromatographie ergab, dass ein Gemisch aus Polymeren mit einer Molmasse grösser als 2000 g/mol und kleineren vermutlich cyclischen Oligomeren ungefähr im Verhältnis 1:1 vorlag.

Copolymerisation von (+)-(R)-N-(1-Naphthylethyl)-N'-[3-(diethoxymethylsilyl)propyl]harnstoff mit Diphenylsilandiol (CSP 6). Die Herstellung erfolgte analog wie bei der Phase CSP 2.

Herstellung der Kapillartrennsäulen. Mit Hilfe einer Kapillarzichmaschine nach Hupe und Bush wurden Glasrohre aus Duran 50 zu Kapillaren verarbeitet (Innendurchmesser: GC 0,3 mm, SFC 0,08 mm). Die Kapillaren wurden nach der Methode von Grob mit HCl deionisiert, dehydratisiert und statisch belegt [7]. Bei der GC betrug die Konzentration der Belegungs-lsg. jeweils 3 mg/ml, bei der SFC 13 mg/ml (in CH₂Cl₂). Das Immobilisieren der stationären Phase erfolgte während dem Konditionieren im Gaschromatographen bei 120°. Dabei erfolgte eine Kondensation von EtO- und Silanol-Endgruppen der stationären Phase mit den Silanol-Gruppen der Glasoberfläche (deshalb wurde auf eine vorgängige Desaktivierung der Glasoberfläche verzichtet).

Nach dem Testen der Trennsäulen mit einigen chiralen Verbindungen wurden diese mit 3 ml CH₂Cl₂ gespült, konditioniert und ein zweites Mal getestet. Aus dem Verhältnis der Kapazitätsfaktoren *k'* vor und nach dem Waschen wurde der Immobilisierungsgrad *I* bestimmt.

$$I = \frac{k'_{\text{nach dem Waschen}}}{k'_{\text{vor dem Waschen}}}$$

Apparaturen. Der verwendete Gaschromatograph (HP-5794A, Hewlett-Packard) war mit einem Flammenionisationsdetektor und einem (Split/Splitlos)-Einlasssystem ausgerüstet. Als Trägergas wurde He mit einer linearen Strömungsgeschwindigkeit von 30 cm/s verwendet. Das Splitverhältnis betrug 1:20.

Die SFC-Apparatur bestand aus einer Kolbenpumpe (ISCO SFC-500 micro flow pump) und einem GC-Ofen (Hewlett-Packard 5710A) mit Flammenionisationsdetektor. Die Trennsäulen wurden mit einem Frittenrestriktor (Lee Scientific), der im Detektor installiert worden war, gekoppelt. Die Probenaufgabe erfolgte mit einem 4-Weg-Ventil (Valco C14W). Das Volumen der Probenschleife betrug 60 nl. Es wurde ausschliesslich CO₂ als mobile Phase verwendet.

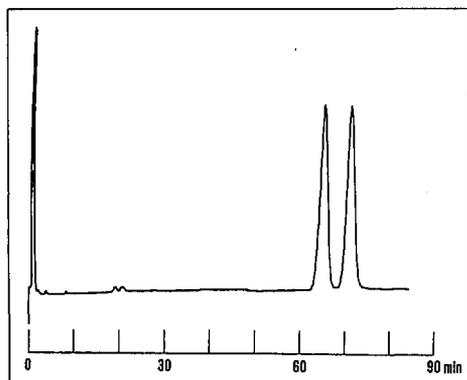
Die Chromatogramme wurden bei beiden Methoden mit einem Integrator (Hewlett-Packard 3390A) aufgezeichnet.

Für die Untersuchung der Polymere mit Gel-Chromatographie wurde eine LiChroGel-Säule (PS1, Merck) mit einem Molmassenbereich von 100-2000 g/mol verwendet.

Resultate und Diskussion

Die hergestellten Phasen eignen sich für die Trennung von Amiden und Aminosäure-Derivaten. In der GC konnten einige CF₃COOH-Derivate getrennt werden (Tab. 1). Der beste Trennfaktor wurde mit der Naphthyl-Phase (CSP 6) erzielt (Fig.).

Bei der Polymerisation in der Kapillare (CSP 1) wurde der beste Immobilisierungs-



Figur. Gaschromatographische Enantiomerentrennung von *N*-(Trifluoressigsäure)-naphthylethylamin auf der Phase CSP 6 bei 140°

grad erreicht, die maximale Bodenzahl pro Meter war aber klein. Bei der Copolymerisation von (+)-(*R*)-*N*-(1-Phenylethyl)-*N'*-[3-(diethoxymethylsilyl)propyl]harnstoff mit Diphenylsilandiol entstanden nur kurzkettinge Oligomere, welche gut immobilisiert werden konnten (CSP 2). Bei einem Ansatz mit Tetramethylammonium-hydroxid als Katalysator konnte der Polymerisationsgrad erhöht werden. Bei diesen längerkettingen Polymeren war der Immobilisierungsgrad wegen der niedrigeren Endgruppenkonzentration des Polymerisats kleiner.

Die chiralen stationären Phasen CSP 3 und 4 ergaben gleiche Trennfaktoren, aber einen kleineren Immobilisierungsgrad. Noch kleiner war der Immobilisierungsgrad bei der stationären Phase CSP 5. Die maximal erreichten Bodenzahlen sind zum Teil eher klein, da die verwendeten Phasen in der

Tab. 1. Resultate in der GC^{a)}

CSP	<i>I</i> [%]	<i>N</i> _{max}	α_{PEA}	α_{NEA}
CSP 1	90	410	1,038	1,049
CSP 2	85	1100		1,056
CSP 3	60	2100	1,051	
CSP 4	35	1900	1,052	
CSP 5	<10	1600	1,053	
CSP 6	80	800	1,072	1,083

^{a)} *I* = Immobilisierungsgrad; *N*_{max} = maximale Bodenzahl pro m; α_{PEA} = Trennfaktor für *N*-(Trifluoressigsäure)phenylethylamin bei 120°; α_{NEA} = Trennfaktor für *N*-(Trifluoressigsäure)naphthylethylamin bei 140°.

Tab. 2. Resultate in der SFC mit CSP 2^{a)}

Probe	<i>p</i> [bar]	α
<i>N</i> -TFA-Naphthylethylamin	122	1,05
<i>N</i> -DNB-Phenylethylamin	214	1,12
<i>N</i> -DNB-Naphthylethylamin	238	1,30

^{a)} TFA = Trifluoressigsäure; DNB = Dinitrobenzoyl; *p* = Druck; α = Trennfaktor bei 90°.

Kapillare häufig in feine Tröpfchen zerfielen.

In der SFC konnten Proben aufgetrennt werden, die für die GC zu schwerflüchtig sind, so zum Beispiel das Dinitrobenzoyl-Derivat von Naphthylethylamin mit einem Trennfaktor von 1,30 (Tab. 2) [8]. Bei der Chromatographie mit überkritischem CO₂ als mobiler Phase waren die Trennfaktoren etwas tiefer als in der GC (z.B. für *N*-(Trifluoressigsäure)naphthylethylamin: α_{GC} = 1,08 bei 110°; α_{SFC} = 1,05 bei 90°).

Die Harnstoff-Derivate sind thermisch nicht sehr stabil, die maximale Arbeitstemperatur beträgt ca. 140°. In der GC hatten Trenntemperaturen unter 100° breite Banden und kurze Retentionszeiten zur Folge. Dies ist auf eine verlangsamte Diffusion in der stationären Phase zurückzuführen, da diese nicht mehr vollständig als flüssiger Film vorliegt. In der SFC hingegen konnten die Phasen bereits bei Temperaturen unter 100° eingesetzt werden, da die stationäre Phase in CO₂ vermutlich in gequollener Form vorliegt und so für die Probemoleküle zugänglich ist. Wegen der Temperaturabhängigkeit des Trennfaktors ist dies von Vorteil. Da in der SFC die Retention mit sinkender Temperatur abnimmt, sind kürzere Analysenzeiten möglich.

Die Harnstoffphasen CSP 1, CSP 2 und CSP 3 weisen einen hohen Immobilisierungsgrad auf. Sie sind für den Gebrauch in der SFC geeignet.

Eingegangen am 19. November 1990

- [1] Teil der Dissertation von A. Marti, Universität Bern, 1989.
- [2] J. Bradshaw, S. Aggarwal, C. Rouse, B. Tarbet, K. Markides, M. Lee, *J. Chromatogr.* **1987**, *405*, 169.
- [3] W. Röder, F.-J. Ruffing, G. Schomburg, W.H. Pirkle, *HRC CC* **1987**, *10*, 665.
- [4] X. Lou, Y. Sheng, L. Zhou, *J. Chromatogr.* **1990**, *514*, 253.
- [5] Supelco SA, CH-1196 Gland.
- [6] K. Markides, B. Tarbet, C. Schregenerberger, J. Bradshaw, M. Lee, *HRC CC* **1985**, *8*, 741.
- [7] K. Grob, 'Making and Manipulating Capillary Columns for Gas Chromatography', Huethig, Heidelberg, 1986, S. 105–123 und 156–176.
- [8] P. Krähenbühl, Dissertation, Universität Bern, 1990.

Lösung eines stereochemischen Problems mit Hilfe moderner Methoden der hochauflösenden Kernresonanz

Peter Bigler*

Abstract. Two powerful methods of high-resolution NMR spectroscopy have successfully been applied for the solution of a stereochemical problem. The advantages of a modified pulse sequence for heteronuclear 2D shift correlation with inverse mode of detection and of a new variant of homonuclear 1D-NOE spectroscopy, improved with respect to sensitivity and spectral quality, are demonstrated. These two methods allow structure elucidation by low sample amounts within reasonable measuring times.

1. Einleitung

Technologische Fortschritte im Magnet- und Probenkopfbau, die Einführung zunehmend leistungsfähiger Gerätecomputer, insbesondere aber die wachsende Zahl raffinierter Messtechniken [1], haben die NMR-Spektroskopie zu einer der populärsten Methoden der instrumentellen Analytik gemacht. Trotz ihres beeindruckenden Leistungsausweises hat die hochauflösende NMR Spektroskopie aber auch Schwachstellen und Nachteile aufzuweisen. Der wohl wichtigste betrifft das Empfindlichkeitsproblem, das seinen Ursprung in der vergleichsweise sehr geringen Trennung der Energieniveaus hat, und das sich in längeren Messzeiten, beziehungsweise in einem Bedarf an grösseren Substanzmengen bemerkbar macht. So war ein Grossteil der bishe-

Korrespondenz: PD Dr. P. Bigler
Institut für Organische Chemie
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern