

## 4 Synthesen der Calix[n]aren-Stationärphasen

### 4.1 Überblick

Dieses Kapitel enthält Methoden und Materialien sowie alle Synthesevorschriften zur Darstellung der Calixaren-Phasen.

### 4.2 Materialien und Methoden

#### 4.2.1 Materialien

*p*-*tert*-Butylcalix[5]aren wurde von der Mainzer Arbeitsgruppe (Dr. V. BÖHMER) zur Verfügung gestellt. *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren wurde käuflich von der Firma AGROS (Gelnhausen, Germany) erworben. Alle verwendeten und im experimentellen Teil nicht beschriebenen Substanzen waren kommerziell erhältlich (AGROS, Merck, Fluka, Bachem).

#### 4.2.2 Methoden

Die Reinheit aller Verbindungen wurde mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, der Massenspektrometrie, der Elementaranalyse, sowie durch Schmelzpunktbestimmungen überprüft.

##### NMR-Spektroskopie

Alle <sup>1</sup>H-NMR-Messungen (500,13 MHz) wurden an einem Bruker ARX 500 NMR-Spektrometer aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm ( $\delta$ -Skala) angegeben.

##### Massenspektrometrie

Die Anfertigung der Elektrospray-Massenspektren erfolgte an einem VG BIO Q Tripel-Quadrupol Massenspektrometer mit Elektrospray Interface. In einem konstanten Fluß (4  $\mu$ L/min) von ACN/Wasser (50:50, v/v) bzw. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Pumpe HP 1050) wurden

10  $\mu\text{L}$  der Probelösung über ein Schleifendosierventil (Rheodyne 5717, 10  $\mu\text{L}$ ) direkt in die Quelle injiziert.

Die Aufnahme der MALDI-Massenspektren erfolgte mit einem Reflex-Flugzeit-Massenspektrometer der Firma Bruker-Franzen Analytik GmbH Bremen. Die Ionenbeschleunigung betrug 28,5 kV. Als Matrix wurde  $\alpha$ -Cyano-4-hydroxymethylsäure verwendet. Die Anregung der Matrix erfolgte mit Hilfe eines Stickstofflasers (337 nm, 4 ns Pulsweite).

### **Elementaranalyse**

Die Elementaranalysen wurden an einem Analysenautomat des Typs Leco CHNS 932 durchgeführt. Es erfolgten doppelte Analysen für Kohlenstoff und Wasserstoff.

### **Schmelzpunktbestimmung**

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Nagema-Heiztisch-Apparatur bestimmt.

### **Adsorptionsmessungen**

Die spezifischen Parameter wurden an einem Gerät vom Typ Sorptomatic 1900 Turbo der Firma Carlo Erba Instruments entsprechend der BET-Theorie ermittelt (BRUNAUER et al., 1938). Die zu untersuchenden Proben wurden jeweils 24 Stunden bei 120°C in einem Hochvakuum von  $10^{-5}$  mbar getrocknet. Die Porenverteilung wurde aus dem Desorptionsast der  $\text{N}_2$ -Isotherme nach der BJH-Methode (BARRETT et al., 1951) errechnet.

### **Festkörper-NMR-Spektroskopie**

Die Aufnahmen der Festkörper-NMR-Spektren erfolgten an dem NMR-Spektrometer UNITY 400 der Firma Bruker. Die  $\text{ZrO}_2$ -Rotoren wurden mit etwa 200-300 mg gepackt. Der MAS (Magic Angle Spinning) wurde bei einer Meßfrequenz von 2,9 - 6,0 kHz und einer Pulslänge von 3 - 7  $\mu\text{s}$  aufgenommen. Die Kontaktzeit betrug 3 - 4 ms, die Pulswiederholungszeit 2 bzw. 5 s. Die chemische Verschiebung wurde auf Hexamethylbenzen (HMB) bezogen.

### **HPLC**

Die HPLC-Untersuchungen wurden an einer HPLC-Apparatur der Firma Merck (Darmstadt) durchgeführt, die aus einer L-6200 Pumpe (intelligent pump), einem variablen UV-Detektor des Typs 655 und einem Computersystem Modell D-6000 (HPLC-Manager Version 2) besteht. Die Temperaturvariationen wurden mit Hilfe eines

externen Kryostaten des Typs Julabo VC der Firma Seelbach bzw. eines Säulenthmostaten des Typs Jetstream 2 von Hewlett Packard geregelt.

Als Referenzphasen wurden  $\alpha$ -CD-Si 100,  $\beta$ -CD-Si 100 (beide 5  $\mu\text{m}$ , 250 x 4 mm),  $\gamma$ -CD-Si 100 (10  $\mu\text{m}$ , 2 mal 125 x 4 mm) und Octadecyl-Si 100 (5  $\mu\text{m}$ , 250 x 4 mm) der Firma Serva (Heidelberg) sowie eine LiChrospher Si 60 (5  $\mu\text{m}$ , 250 x 4 mm) der Firma Merck verwendet.

### Molecular Modelling

Die Moleküldynamik-Simulationen (MD) wurden an Unix-Workstations INDIGO 2 der Firma Silicon Graphics mit R10000 Prozessoren durchgeführt. Zum Docken der Gastmoleküle wurde das Programm FLEXIDOCK verwendet, welches im SYBYL-Programmpaket<sup>1</sup> implementiert ist. Die Auswertung der MD-Simulationen erfolgte mit Hilfe der Programme Carnal und Mdanal, die im Programm AMBER 4.1 enthalten sind. Das Programm VMD wurde zur Visualisierung der MDs genutzt (NELSON et al., 1995).

## 4.3 Synthesen der *p*-tert-Butylcalixaren-Derivate

Zur Vereinfachung der Schreibweise werden die *p*-tert-Butylcalixarene im folgenden nur als Calixarene bezeichnet. Die Synthesestufen der Calixaren-Derivate sind mit  $[\mathbf{n}]_x$  abgekürzt. Der Buchstabe n in den eckigen Klammern kennzeichnet das jeweilige Calix[n]aren (n = 4, 5, 6, 8). Der tiefgestellte Buchstabe x markiert die Synthesestufe (x = I für das Calixaren-Grundgerüst; x = II für die Ether-Derivate und x = III für die Säure-Derivate). Die Synthese der *p*-tert-Butylcalix[4]arentetraessigsäure und ihre Immobilisierung an Kieselgel wurden bereits beschrieben (GEBAUER, 1993). Um einen vollständigen Überblick der Synthesen zu geben, werden sie nochmals angeführt.

### 4.3.1 Synthese der *p*-tert-Butylcalix[n]arene (n = 4, 8), $[\mathbf{n}]_I$

*p*-tert-Butylcalix[4]aren,  $[\mathbf{4}]_I$  (nach GÖRMAR et al., 1990): Vorkondensat: 100 g (0,67 mol) *p*-tert-Butylphenol, 250 mL Formaldehyd (37%ig) und 1,2 g (0,03 mol) NaOH, gelöst in 5 mL Wasser, wurden erwärmt, die Temperatur auf 130 bis 140°C ge-

---

<sup>1</sup> SYBYL Version 6.3, Tripos Associates, Inc., St Louis, MO 63144

steigert und das Wasser abdestilliert. Der viskose Rückstand wurde auf eine Aluminiumfolie gegossen und erstarrte zu einer hellgelben, harzartigen Masse.

*Umsetzung in Parex:* In einem Sulfierkolben mit Innenthermometer, Wasserabscheider, Rührer und Inertgaseinleitung wurde das Vorkondensat in 800 mL Parex (Benzinfraktion, Kp.: 250 bis 260°C) suspendiert und langsam erwärmt. Zwischen 60 und 100°C schmolz das Vorkondensat zu einer viskosen Masse, wobei ein Rühren nicht möglich war. Die viskose Masse löste sich mit steigender Temperatur auf. Zwischen 140 und 180°C fiel ein weißer Niederschlag aus, der als *p-tert*-Butylcalix[8]aren identifiziert wurde. Die Temperatur wurde bis auf 250°C gesteigert. Das ausgefallene Octamer reagierte weiter zum Tetra-, Penta-, Hexa- und Heptamer. Das *p-tert*-Butylcalix[4]aren bildete dabei das Hauptprodukt. Die Reaktionslösung wurde 6 h bei 250°C gerührt, bis die Lösung homogen war. Nach dem Abkühlen kristallisierte *p-tert*-Butylcalix[4]aren in hellen Blättchen aus. Das Rohprodukt wurde mit Toluol im Soxhlet extrahiert, um ausgefallenes *p-tert*-Butylcalix[6]aren und *p-tert*-Butylcalix[8]aren zu entfernen. Anschließend wurde das Produkt getrocknet. Ausbeute: 50 - 60 %.

Fp.: 342-344°C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (500 MHz) 1,21 (s, 36 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3,25 (d, 4 H, CH<sub>2</sub>), 4,48 (d, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7,05 (s, 8 H, ArH), 10,33 (s, 4 H, ArOH).

***p-tert*-Butylcalix[8]aren, [8]<sub>I</sub>:** Die Synthese von [8]<sub>I</sub> erfolgte nach der Vorschrift von GUTSCHE et al. (1981): Es wurden 54,1 g (0,36 mol) *p-tert*-Butylphenol, 16,7 mL (0,06 mol) Formaldehyd (37%ig) und 0,8 mL (8 mmol) 10 N KOH mit 300 mL Xylol in einem Sulfierkolben, der mit einem Thermometer, Rührer und Wasserabscheider ausgestattet war, gemischt und 8 h unter Inertgasatmosphäre (Ar) gekocht. Nach Abkühlung des Reaktionsansatzes wurde der Rückstand abfiltriert, portionsweise mit Toluol, Ether, Aceton und Wasser gewaschen und über Nacht bei 80°C getrocknet. Das weiße Pulver wurde in Chloroform umkristallisiert und nochmals getrocknet. Ausbeute: 13,8 g (24 %). GUTSCHE et al. (1981) gaben eine Ausbeute von 64 % an.

Fp.: 411-412°C. MS (CI):  $m/z = 1297$  [M+H]<sup>+</sup>. Elementaranalyse: C<sub>88</sub>H<sub>112</sub>O<sub>8</sub> berechnet: C: 81,4 %, H: 8,7 %; gefunden: C: 81,9 %, H: 9,1 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (500 MHz) 1,24 (s, 72 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3,5 (d, 8 H, CH<sub>2</sub>), 4,3 (d, 8 H, CH<sub>2</sub>), 7,14 (s, 16 H, ArH), 9,6 (s, 8 H, ArOH).

### 4.3.2 Synthese der *p*-tert-Butylcalix[n]arenacetate (n = 4, 5, 6, 8), [n]<sub>II</sub>

**Allgemeine Darstellung der *p*-tert-Butylcalix[n]arenacetate (n = 4, 6, 8):** Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift von GÖRMAR (persönliche Mitteilung): Zu einer Suspension von Calixaren in Chloressigsäureethylester wurden K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KBr sowie eine Spatelspitze KI zugegeben und solange unter Rühren gekocht, bis kein Ausgangsprodukt nachweisbar war (in der Regel 3-5 Tage). Nach Abkühlen des Reaktionsansatzes wurde der Feststoff abgesaugt und mit Chloressigsäureethylester gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden im Rotationsverdampfer abgezogen und zu einem Öl eingengt. Verbleibende Chloressigsäureethylester-Spuren wurden im Hochvakuum abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde mit EtOH aufgenommen und 24 h bei -24°C stehen gelassen. Das kristalline Produkt wurde abfiltriert, mit kaltem EtOH gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff durch Umkristallisation gereinigt.

Die Darstellung von *p*-tert-Butylcalix[5]arenpentaacetat erfolgte nach der Synthesevorschrift von BARRETT et al. (1993) und die Aufarbeitung entsprechend der allgemeinen Darstellung für *p*-tert-Butylcalix[n]arenacetate.

***p*-tert-Butylcalix[4]arentetraacetat [4]<sub>II</sub>:** Entsprechen der obigen Vorschrift wurden 80 g (0,12 mol) [4]<sub>I</sub> in 600 mL ClCH<sub>2</sub>COOEt gelöst und 54 g (0,39 mol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und eine Spatelspitze NaI zugegeben. Nach Aufarbeitung wurde eine Ausbeute von 90 % erzielt.

Fp.: 124 - 126°C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (500 MHz) 1,07 (s, 36 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,29 (t, 12 H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3,9 (d 4 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4,23 (q, 8 H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 4,82 (s, 8 H, OCH<sub>2</sub>COO), 4,85 (d, 4 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 6,77 (s, 8 H, ArH).

***p*-tert-Butylcalix[5]arenpentaacetat [5]<sub>II</sub>:** 3g (37,0 mmol) [5]<sub>I</sub> wurden mit 3,4 g (28,0 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 4,1 mL (0,037 mol) ClCH<sub>2</sub>COOEt in 100 mL trockenem Aceton bei ca. 120°C umgesetzt und nach vollständigem Umsatz aufgearbeitet.

Ausbeute: 2,9 g (64 %). Von BARRETT et al. (1993) werden Ausbeuten von 79 % angegeben.

Fp.: 146-148°C. MS (CI): *m/z* = 1241 [M+H]<sup>+</sup>. Elementaranalyse: C<sub>75</sub>H<sub>100</sub>O<sub>15</sub> berechnet: C: 72,5 %, H: 8,1 %; gefunden: C: 70,8 %, H: 7,9 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (500 MHz) 1,00 (s, 45 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,30 (t, 15 H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3,32 (d, 5 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4,23 (q, 10 H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 4,62 (s, 10 H, OCH<sub>2</sub>COO), 4,80 (d, 5 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 6,85 (s, 10 H, ArH).

***p*-tert-Butylcalix[6]arenhexaacetat [6]<sub>II</sub>**: Gemäß obiger Vorschrift wurden 7,5 g (7,1 mmol) [6]<sub>I</sub> mit 8,8 g (63,9 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 5,5 g (43,0 mmol) KBr und eine Spatelspitze KI in 67,5 mL ClCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> umgesetzt. Nach der Aufarbeitung verblieben 6,5 g (62 %) [6]<sub>II</sub> in Form farbloser Kristalle. CHANG et al. (1986) erhielten [6]<sub>II</sub> mit einer Ausbeute von 65 % und ARNAUD-NEU et al. (1989) von 88 %.

Fp.: 252-255°C. MS (CI):  $m/z = 1489$  [M+H]<sup>+</sup>. Elementaranalyse: C<sub>90</sub>H<sub>120</sub>O<sub>18</sub> · H<sub>2</sub>O berechnet: C: 71,3 %, H: 8,4 %; gefunden: C: 71,8 %, H: 8,1 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (500 MHz) 0,97 (s, 54 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,25 (t, 18 H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3,2-5,1 (m, 36 H, ArCH<sub>2</sub>Ar, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub> sowie OCH<sub>2</sub>COO), 6,98 (s, 12 H, ArH).

***p*-tert-Butylcalix[8]arenoctaacetat [8]<sub>II</sub>**: Ausgehend von 7,6 g (6,0 mmol) [8]<sub>I</sub>, 6,4 g (46,0 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 8,4 g (70,0 mmol) KBr, einer Spatelspitze KI und 150 mL ClCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> wurden nach der Aufarbeitung 4,0 g (34 %) [8]<sub>II</sub> als blaßgelbe Kristalle erhalten. CHANG et al. (1986) erzielten eine Ausbeute von 75 % bzw. ARNAUD-NEU et al. (1989) von 89 %.

Fp.: 200-205°C. MS (CI):  $m/z = 993$  [M+H]<sup>+</sup>. Elementaranalyse: C<sub>120</sub>H<sub>160</sub>O<sub>24</sub> · H<sub>2</sub>O berechnet: C: 72,6 %, H: 8,1 %; gefunden: C: 72,1 %, H: 8,1 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (500 MHz) 1,1 (br. s, 96 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3,8-4,2 (m, 48 H, ArCH<sub>2</sub>Ar, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub> sowie OCH<sub>2</sub>COO), 6,9 (br. s, 16 H, ArH).

### 4.3.3 Synthese der *p*-tert-Butylcalix[n]arenessigsäuren (n = 4, 5, 6, 8), [n]<sub>III</sub>

***p*-tert-Butylcalix[4]arentetraessigsäure [4]<sub>III</sub>**: 0,25 g (25 mmol) des Tetraester des Calix[4]arens [4]<sub>II</sub> wurden mit 30 g (0,53 mol) KOH in Ethanol und 200 mL Wasser gelöst und bis zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierte das Kaliumsalz aus. Anschließend wurde der Feststoff durch scharfes Absaugen von der Mutterlauge getrennt, in 1 L Wasser aufgeschlämmt, 100 mL konzentrierte Salzsäure zugegeben, gut durchmischt und über Nacht stehen gelassen. Der Feststoff wurde abgesaugt, säurefrei gewaschen und anschließend in siedendem Eisessig gelöst. Beim Abkühlen kristallisierte [4]<sub>III</sub> mit einer Ausbeute von 95 % aus. Es wurde für 48 h bei 80°C getrocknet.

Fp.: 260 - 265°C (Zersetzung). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (500 MHz) 1,07 (s, 36 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3,25 (d, 4 H ArCH<sub>2</sub>Ar) 4,60 (d, 4 H ArCH<sub>2</sub>Ar) 4,65 (s, 8 H, CH<sub>2</sub>COO), 6,9 (s, 8 H, ArH).

**Allgemeine Darstellung der *p*-tert-Butylcalix[n]arenessigsäuren (n = 5, 6, 8)**: Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift von CHANG and CHO (1986): Zu einer Lösung

von *p-tert*-Butylcalixarenessigsäureethylester und trockenem THF wurde eine 10% wäßrige Lösung aus Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) gegeben. Die resultierende Mischung wurde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch mit konzentrierter HCl angesäuert und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallenen Feststoff wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

***p-tert*-Butylcalix[5]arenpentaessigsäure [5]<sub>III</sub>**: Es wurden 2,94 g (2,37 mmol) [5]<sub>II</sub> mit 50 mL TMAH in 50 mL THF umgesetzt. Nach der Aufarbeitung verblieben 2,52 g (97 %) [5]<sub>III</sub>. BARRETT et al. (1993) berichteten von einer Ausbeute von 82 %.

Fp.: 220-222°C. MS (CI):  $m/z = 1101$  [M+H]<sup>+</sup>. Elementaranalyse: C<sub>65</sub>H<sub>80</sub>O<sub>15</sub> berechnet: C: 67,6 %, H: 8,2 %; gefunden: C: 67,7 %, H: 7,2 %

***p-tert*-Butylcalix[6]arenhexaessigsäure [6]<sub>III</sub>**: Ausgehend von 3,24 g (2,18 mmol) [6]<sub>II</sub>, 70 mL TMAH und 70 mL trockenem THF wurden nach 24 h Erhitzen unter Rückfluß und nachfolgender Aufarbeitung 2,8 g (97 %) [6]<sub>III</sub> als weißer, kristalliner Feststoff erhalten.

Fp.: 276-279°C. MS (CI):  $m/z = 1319$  [M+H]<sup>+</sup>. Elementaranalyse: C<sub>78</sub>H<sub>96</sub>O<sub>18</sub> berechnet: C: 70,9 %, H: 7,7 %; gefunden: C: 67,9 %, H: 7,4 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (500 MHz) 1,2 (br. s, 54 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3,6-4,8 (m, 24 H ArCH<sub>2</sub>Ar und CH<sub>2</sub>COO), 6,8-7,4 (br. s, 12 H, ArH, COOH).

***p-tert*-Butylcalix[8]arenoctaessigsäure [8]<sub>III</sub>**: Entsprechend der oben beschriebenen Arbeitsvorschrift wurden 1,45 g (0,73 mmol), 50 mL TMAH und 50 mL THF umgesetzt. Nach der Reinigung wurden 1,27 g (99 %) [8]<sub>III</sub> als blaßgelber, kristalliner Feststoff isoliert.

Fp.: 272-275°C. MS (CI):  $m/z = 1761$  [M-H]<sup>-</sup>. Elementaranalyse: C<sub>104</sub>H<sub>128</sub>O<sub>24</sub> berechnet: C: 70,9 %, H: 7,3 %; gefunden: C: 67,1 %, H: 7,3 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (500 MHz) 1,1 (br. s, 72 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3,0-4,3 (m, 32 H, ArCH<sub>2</sub>Ar und CH<sub>2</sub>COO), 6,9 (br. s, 16 H, ArH).

#### 4.3.4 Synthese von *p-tert*-Butylphenoxyessigsäureethylester, [1]<sub>II</sub>

Die Darstellung erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift von ARNAUD-NEU et al. (1989): Zu einer Lösung von 3 g (20 mmol) *p-tert*-Butylphenol und 76 mL

Aceton wurden 5,52 g (40 mmol)  $K_2CO_3$  und 4,42 mL (40 mmol)  $ClCH_2COOC_2H_5$  gegeben. Nach vollständigem Umsatz der Reaktion (52 h) wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Nach Zugabe von 15 mL Wasser wurde die resultierende Mischung mit 3 x 10 mL Petrolether (PE) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend mit einer wäßrigen NaOH-Lösung und Wasser gewaschen sowie mit NaCl getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels verblieb das Produkt [**1**]<sub>II</sub> als blaßgelbes Öl. Ausbeute: 5 g (63 %). MS (CI):  $m/z = 237 [M+H]^+$ . Dieses Produkt wurde aufgrund des bestätigten Molpeaks nicht weiter charakterisiert und gleich zur Säure umgesetzt.

#### 4.3.5 Synthese der *p*-tert-Butylphenoxyessigsäure, [**1**]<sub>III</sub>

Die Darstellung erfolgte nach einer modifizierten Synthesevorschrift von GÖRMAR (persönliche Mitteilung): Zu 80 mL Wasser wurden 4,1 g (73,2 mmol) KOH dazugegeben und anschließend 5 g (21,2 mmol) [**1**]<sub>II</sub> sowie 135 mL EtOH. Der Ansatz wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel eingengt und 10 mL konzentrierte HCl dazugegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen im Exsikkator verblieben 4,18 g (95 %) [**1**]<sub>III</sub>.

Fp.: 83-85°C. MS (EI):  $m/z = 208 [M]^+$ . Elementaranalyse:  $C_{12}H_{16}O_3$  berechnet: C: 69,2 %, H: 7,6 %; gefunden: C: 68,2 %, H: 7,6 %.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (500 MHz) 1,3 (s, 9 H,  $C(CH_3)_3$ ), 4,65 (s, 2 H,  $CH_2COO$ ), 7,85 (d, 2 H, ArH), 7,35 (d, 2 H, ArH), 10,3 (br. s, 1 H, COOH).

#### 4.4 Immobilisierung der Calixarene an Kieselgel

Für die Immobilisierung der Calixarene wurden Kieselgele der Firma Serva (Heidelberg) mit zwei verschiedenen Porenweiten (100 Å und 300 Å) verwendet. Die Calixaren-Phasen wurden als [n]Aren Si 100 (Kurzform: [n]Aren) und [n]Aren Si 300 (n = 4, 5, 6, 8) sowie die *p*-tert-Butylphenol-Phase als [1]Aren bezeichnet.

Die erarbeiteten Vorschriften werden an dieser Stelle nicht veröffentlicht und sind im Institut für Biochemie der MLU, Abteilung Ökologische und Pflanzenbiochemie (Leiter Prof. G.-J. KRAUSS) einsehbar.

---

**Packen der Säulen:** Das Packen der Säulen erfolgte mittels der L-6200 Pumpe (Merck). Dazu wurden 2 g derivatisiertes Kieselgel in 40 mL MeOH aufgeschlämmt und 10 min im Ultraschallbad homogenisiert. Die zu packende Säule wurde mit MeOH, das Vorratsgefäß mit der Kieselgelsuspension gefüllt und durch Pumpendruck in die Säule gepreßt. Es wurden insgesamt 1 L MeOH (je 500 mL in eine und je 500 mL in die andere Laufrichtung) mit maximal möglichem Druck durch die Säule gepumpt (die [n]Aren Si 100 Phasen mit 390 bar und die [n]Aren Si 300 Phasen mit 200 bar). Danach wurde das System über Nacht entspannt und die Säulen mit Fittings versehen.