

實驗步驟

本實驗所使用之藥品及溶劑購自 Acros Organic Chemical Co., Aldrich Chemical Co., Mallinckrodt Chemical Co., 及 Merck Chemical Co. 使用前皆不再加以純化。

化合物的融點皆以融點測定儀 (Mel-Temp, Laboratory Device, Cambridge, MA.) 測定，其溫度計範圍由 0-300 °C，且溫度計未經過校正。

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 及 COSY 光譜則是由私立中國文化大學 400 MHz 核磁共振光譜儀測定。FAB-MS 光譜由國科會中興大學貴儀中心 Finnigan/Thermo Quest MAT 95XL 質譜儀測定，量測時之介質為 NBA。

薄層層析 (T.L.C) 檢驗所用之矽膠片為 Macherey-Nagel aluminum sheets silica gel 60 F₂₅₄ plates (absorbant thickness 0.2 mm)。管柱層析法 (column chromatography) 使用之矽膠為 Merck silica 60 (mesh 230-400)，而管柱填充高度則約為 15-20 公分。

5,11,17,23-Tetra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrahydroxy-calix[4]arene 的前驅物

將 100.00 克的 *p-tert*-butylphenol，與 62 毫升 37% 的甲醛水溶液和 38 毫升 0.8 N 的 NaOH 水溶液，倒入 500 毫升的三角錐形瓶中，在油浴鍋中 (約 155 °C) 加熱 4 小時後，可產生黃綠色固體，將此固體磨碎，並置於室溫下使之充份乾燥後，即可得到約 104.89 克的黃綠色粉末。

5,11,17,23-Tetra-*tert*-butyl-25,26,27,28-tetrahydroxy-calix[4]arene (1)

取 60.00 克的前驅物置於圓底燒瓶內，加入 220 毫升的 diphenyl ether，並利用加熱包加熱 (加熱時，溶液會逐漸變深呈棕黑色且有大量氣泡產生)，待溫度到達迴流溫度後 (約 255 °C)，再繼續加熱迴流 90 分鐘。溶液冷卻後倒入 200 毫升的正己烷中，經攪拌數分鐘，便有淺灰色粉狀固體產生，持續攪拌 1 小時，再經由抽氣過濾收集此固體，並以 200 毫升的正己烷洗滌產物，即可得到淺灰色的片狀粉末 29.99 克 (產率 50%)；融點 344-346 °C。

25,26,27,28-Tetrahydroxycalix[4]arene (6)

取 16.20 克 (25.0 mmol) 的 *p-tert-butylcalix[4]arene* (1) 以及 14.10 克 (150 mmol) 的 phenol 置於 150ml 的甲苯中，然後再加入 20.50 克 (154 mmol) 的 AlCl_3 作為催化劑，於室溫下持續攪拌 1 小時之後，加入 250 毫升的冰水，再利用分液漏斗分離出有機層，以減壓濃縮除去溶劑後，再加入甲醇析出，將此固體以丙酮做再結晶，可得 7.23 克的白色晶體 (產率 68 %)；融點 304-305 °C； $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 10.19 (s, 4H, ArOH), 7.05-7.07 (d, 8H, ArH), 6.70-6.78 (t, 4H, ArH), 4.26 (bs, 4H, ArCH₂Ar), 3.49-3.55 (bs, 4H, ArCH₂Ar)。

25-Ethoxy-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene (29)

將 1.60 克 (3.77 mmol) 的 calix[4]arene (6) 和 0.40 克 (7.41 mmol) 的 NaOCH_3 並加入 3.0 毫升 (5.85 克, 37.51 mmol) 的 iodoethane，於 150 毫升的 CH_3CN 中迴流 21 小時。反應後，先利用減壓濃縮法除去溶劑，然後再加入大量的水，便會有白色固體沈澱產生，過濾收集此固體，並以丙酮和甲醇做再結晶，得到 1.10 克的白色晶體 (產率 64 %)；融點 286-288 °C； $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 9.81 (s, 1H, ArOH), 9.47 (s, 2H, ArOH), 7.03-7.13 (m, 8H, ArH), 6.88-6.92 (t, 1H, ArH), 6.68-6.72 (m, 3H, ArH), 4.39-4.42 (d, 2H, ArCH₂Ar), 4.24-4.34 (d,

2H, ArCH₂Ar, and q, 2H, OCH₂CH₃), 3.50-3.53 (d, 4H, ArCH₂Ar), 1.78-1.80 (t, 3H, OCH₂CH₃)。

25-Propoxy-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene (30)

首先取 1.60 克 (3.77 mmol) 的 calix[4]arene (6) 和 0.40 克 (7.41 mmol) 的 NaOCH₃ 並加入 3.5 毫升 (6.09 克, 35.8 mmol) 的 1-iodopropane, 於 170 毫升的 CH₃CN 中迴流 24 小時。反應後, 先利用減壓濃縮法除去溶劑, 然後再加入大量的水, 便會有白色固體沈澱產生, 過濾收集此固體, 並以丙酮和甲醇做再結晶, 得到 1.34 克的白色晶體 (產率 76 %); 融點 260-261 °C; ¹H-NMR (CDCl₃) δ 9.73 (s, 1H, ArOH), 9.54 (s, 2H, ArOH), 6.64-7.11 (m, 12H, ArH), 4.35-4.38 (d, 2H, ArCH₂Ar), 4.25-4.28 (d, 2H, ArCH₂Ar), 4.10-4.13 (t, 2H, OCH₂-CH₂CH₃), 3.41-3.44 (d, 4H, ArCH₂Ar), 2.15-2.22 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₃), 1.23-1.26 (t, 3H, OCH₂CH₂CH₃)。

25-Butoxy-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene (31)

首先取 1.60 克 (3.77 mmol) 的 calix[4]arene (6) 和 0.38 克 (7.03 mmol) 的 NaOCH₃ 加入 3.5 毫升 (5.64 克, 30.62 mmol) 的 1-iodobutane, 於 150 毫升的 CH₃CN 中迴流 24 小時。反應後, 先

利用減壓濃縮法除去溶劑，然後再加入大量的水，便會有白色固體沈澱，過濾收集此固體，以丙酮和甲醇做再結晶，得到 1.19 克的白色晶體 (產率 65 %)；融點 232-234 °C；¹H-NMR (CDCl₃) δ 9.68 (s, 1H, ArOH), 9.37 (s, 2H, ArOH), 6.63-7.06 (m, 12H, ArH), 4.35-4.38 (d, 2H, ArCH₂Ar), 4.26-4.29 (d, 2H, ArCH₂Ar), 4.14-4.17 (t, 2H, OCH₂CH₂-CH₂CH₃), 3.45- 3.48 (d, 2H, ArCH₂Ar and d, 2H, ArCH₂Ar), 2.13-2.19 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.71-1.77 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.13-1.16 (t, 3H, OCH₂CH₂CH₂CH₃)。

25-Allyloxy-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene (32)

首先取 1.60 克 (3.77 mmol) 的 calix[4]arene (6) 和 0.35 克 (6.48 mmol) 的 NaOCH₃ 加入 2.5 毫升 (3.45 克, 28.7 mmol) 的 allyl bromide, 於 150 毫升的 CH₃CN 中迴流 4 小時。反應後, 先利用減壓濃縮法除去溶劑, 然後再加入大量的水, 便會有白色固體沈澱產生, 過濾收集此固體, 並以氯仿和甲醇做再結晶, 得到 1.34 克的白色晶體 (產率 76 %); 融點 208-210 °C; ¹H-NMR (CDCl₃) δ 9.65 (s, 1H, ArOH), 9.25 (s, 2H, ArOH), 6.63-7.08 (m, 12H, ArH), 6.38-6.45 (m, 1H, OCH₂CH=CH₂), 5.64-5.69 (d, 1H, OCH₂CH=CH₂), 5.51-5.53 (d, 1H, OCH₂CH=CH₂), 4.67- 4.69 (d, 2H, OCH₂CH=CH₂), 4.36-4.39 (d, 2H,

ArCH₂Ar), 4.25-4.29 (d, 2H, ArCH₂Ar), 3.47-3.49 (d, 4H, ArCH₂Ar)。

25-Benzoyloxy-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene (33)

首先取 2.00 克 (4.72 mmol) 的 calix[4]arene (6) 與 0.40 克 (7.41 mmol) 的 NaOCH₃ 並加入 2.0 毫升 (2.86 克, 16.73 mmol) 的 benzyl bromide, 於 100 毫升的 CH₃CN 中迴流 2 小時。反應後, 先利用減壓濃縮法除去溶劑, 再加入 50 毫升正己烷, 便會發現溶液中有白色固體沈澱, 過濾收集此固體, 並以丙酮和甲醇做再結晶, 得到 1.5 克的白色晶體 (產率 61 %)。融點 232-234 °C; ¹H-NMR (CDCl₃) δ 9.51 (s, 1H, ArOH), 9.17 (s, 2H, ArOH), 6.62-7.72 (m, 17H, ArH and ArH), 5.19 (s, 2H, OCH₂Ar), 4.33-4.37 (d, 2H, ArCH₂Ar), 4.21-4.24 (d, 2H, ArCH₂Ar), 3.42-3.46 (d, 4H, ArCH₂Ar)。

25-Ethoxy-27-benzoyloxy-26,28-dihydroxycalix[4]arene (34)

取 0.50 克 (1.11 mmol) 的單乙基醚化之 calix[4]arene (29), 溶於 10 毫升的 C₅H₅N 中, 然後慢慢滴入 0.31 克 (2.20 mmol) PhCOCl 溶液並在冰浴下攪拌, 當溶液一經混合顏色立即由無色變為透明黃色, 持續在冰浴下攪拌 25 分鐘。反應後經減壓濃縮, 並加入 50 毫升的 CHCl₃ 將產物溶出, 然後用 1N 的稀鹽酸洗滌兩次後, 以飽和

碳酸氫鈉水溶液洗滌兩次後，再以 100 毫升的去離子水洗滌兩次，有機溶液部分先行減壓濃縮，固體殘留物再以氯仿與甲醇做再結晶，可得到 0.42 克的白色粉狀晶體(產率 68 %)；融點 302-304 °C；¹H-NMR (CDCl₃) δ 8.47-8.50 (d, 2H, ArH), 7.62-7.64 (t, 1H, ArH), 7.49-7.53 (t, 2H, ArH), 7.17 (s, 2H, ArOH), 6.68-7.06 (m, 12H, ArH), 4.19-4.22 (q, 2H, OCH₂CH₃), 4.07-4.13 (m, 4H, ArCH₂Ar), 3.53-3.57 (d, 2H, ArCH₂Ar), 3.38-3.42 (d, 2H, ArCH₂Ar), 1.81-1.85 (t, 3H, OCH₂-CH₃)；¹³C-NMR (CDCl₃) δ 165.6, 152.9, 150.7, 145.4, 133.4, 132.8, 132.5, 130.7, 129.8, 129.6, 128.9, 128.9, 128.6, 128.4, 128.4, 126.5, 126.3, 126.0, 119.5, 72.6, 32.0, 31.9, 15.2。

25-Propoxy-27-benzoyloxy-26,28-dihydroxycalix[4]arene(35)

取 0.50 克 (1.07 mmol) 的單丙基醚化之 calix[4]arene (30)，溶於 10 毫升的 C₅H₅N 中，然後慢慢滴入 0.3 克 (2.13 mmol) PhCOCl 溶液並在冰浴下攪拌，當溶液一經混合顏色立即由無色變為乳白色，持續在冰浴下攪拌 25 分鐘。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的 CHCl₃ 將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸洗滌兩次後，以飽和碳酸氫鈉水溶液洗滌兩次後，再以 100 毫升的去離子水洗滌兩次，有機溶液部分先行減壓濃縮，固體殘留物再以氯仿與甲醇做再結晶，可得到 0.48

克的白色粉狀晶體(產率 78 %)；融點 256-258 °C；¹H-NMR (CDCl₃) δ 8.47-8.50 (d, 2H, ArH), 7.63-7.65 (t, 1H, ArH), 7.50-7.54 (t, 2H, ArH), 6.75-7.09 (m, 12H, ArH and m, 2H, ArOH), 4.08-4.14 (m, 2H, OCH₂-CH₂H₃ and m, 4H, ArCH₂Ar), 3.51-3.55 (d, 2H, ArCH₂Ar), 3.38-3.41 (d, 2H, ArCH₂Ar), 2.17-2.23 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₃), 1.35-1.39 (t, 3H, OCH₂CH₂CH₃)；¹³C-NMR (CDCl₃) δ 165.5, 152.9, 152.9, 150.8, 145.3, 133.4, 132.7, 132.7, 132.4, 132.3, 130.7, 130.6, 129.7, 129.6, 129.5, 128.9, 128.9, 128.6, 128.6, 128.4, 126.6, 126.6, 126.2, 126.0, 119.4, 78.9, 31.8, 23.4, 10.9。



25-Butoxy-27-benzoyloxy-26,28-dihydroxycalix[4]arene (36)

取 0.50 克 (1.04 mmol) 的單丁基醚化之 calix[4]arene (31)，溶於 10 毫升的 C₅H₅N 中，然後慢慢滴入 0.43 克 (3.05 mmol) PhCOCl 溶液並在冰浴下攪拌，當溶液一經混合顏色立即由無色變為乳白色，持續在冰浴下攪拌 25 分鐘。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的 CHCl₃ 將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸洗滌兩次後，以飽和碳酸氫鈉水溶液洗滌兩次後，再以 100 毫升的去離子水洗滌兩次，有機溶液部分先行減壓濃縮，固體殘留物再以氯仿與甲醇做再結晶，可得到 0.32 克的白色粉狀晶體(產率 53 %)；融點 243-245 °C；¹H-NMR

(CDCl₃) δ 8.46-8.49 (d, 2H, ArH), 7.63-7.64 (m, 1H, ArH), 7.51-7.55 (m, 2H, ArH), 6.65-7.07 (m, 12H, ArH and m, 2H, ArOH), 4.10-4.13 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂CH₃ and m, 4H, ArCH₂Ar), 3.51-3.55 (d, 2H, ArCH₂Ar), 3.37-3.41 (d, 2H, ArCH₂Ar), 2.17-2.21 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.74-1.76 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.13-1.16 (t, 3H, OCH₂CH₂CH₂CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ 165.5, 152.9, 150.9, 145.4, 133.4, 132.6, 132.3, 132.2, 130.6, 130.5, 129.8, 129.6, 129.2, 129.1, 128.9, 128.9, 128.5, 128.5, 128.4, 128.1, 126.6, 126.2, 125.9, 119.4, 77.2, 32.5, 31.8, 19.2, 14.1。

25-Allyloxy-27-benzoyloxy-26,28-dihydroxycalix[4]arene(37)

取 0.50 克(1.08 mmol) 的單丙烯基醚化之 calix[4]arene (32)，溶於10 毫升的 C₅H₅N 中，然後慢慢滴入 0.37 克 (2.63mmol) PhCOCl 溶液並在冰浴下攪拌，當溶液一經混合顏色立即由無色變為乳白色，持續在冰浴下攪拌 25 分鐘。反應後經減壓濃縮，並加入50 毫升的 CHCl₃ 將產物溶出，然後用1N 的稀鹽酸洗滌兩次後，以飽和碳酸氫鈉水溶液洗滌兩次後，再以 100 毫升的去離子水洗滌兩次，有機溶液部分先行減壓濃縮，固體殘留物再以氯仿與甲醇做再結晶，可得到 0.37 克的白色粉狀晶體(產率 60 %)；融點 212-214 °C ；

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 8.45 -8.47 (d, 2H, ArH), 7.64 -7.66 (t, 1H, ArH), 7.52 -7.56 (t, 2H, ArH), 6.67-7.07(m, 12H, ArH and m, 2H, ArOH), 6.31-6.35 (m, 1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.75-5.80(d, 1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.53-5.56 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.62 -4.64 (d, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.12-4.17 (dd, 4H, ArCH_2Ar), 3.52-3.55 (d, 2H, ArCH_2Ar), 3.40-3.43 (d, 2H, ArCH_2Ar) ;

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 165.4, 152.9, 151.0, 145.3, 133.5, 132.7, 132.3, 132.1, 130.7, 130.6, 129.6, 129.5, 128.9, 128.7, 128.6, 128.5, 128.5, 126.8, 126.2, 126.1, 119.5, 119.2, 31.9, 31.9。

25-Benzyloxy-27-benzoyloxy-26,28-dihydroxycalix[4]arene

(38)

取 0.50 克(0.97 mmol) 的單苯甲基醚化之 calix[4]arene (33)，溶於 10 毫升的 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 中，然後慢慢滴入 0.22 克 (1.28mmol) PhCOCl 溶液並在冰浴下攪拌，當溶液一經混合顏色立即由無色變為乳白色，持續在冰浴下攪拌 25 分鐘。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的 CHCl_3 將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸洗滌兩次後，以飽和碳酸氫鈉水溶液洗滌兩次後，再以 100 毫升的去離子水洗滌兩次，有機溶液部分先行減壓濃縮，固體殘留物再以氯仿與甲醇做再結晶，可得到 0.39 克的白色粉狀晶體(產率 66 %)；融點 238-240 $^\circ\text{C}$ ；

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 8.35-8.38 (d, 2H, ArH), 7.41-7.66 (m, 3H, ArH and m, 5H, OCH_2ArH), 6.72-7.08 (m, 12H, ArH and m, 2H, ArOH), 5.12 (s, 2H, OCH_2Ar), 4.22-4.25 (d, 2H, ArCH_2Ar), 4.06-4.09 (d, 2H, ArCH_2Ar), 3.47-3.51 (d, 2H, ArCH_2Ar), 3.39-3.42 (d, 2H, ArCH_2Ar); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 165.4, 153.0, 151.4, 145.1, 136.0, 133.4, 132.7, 132.2, 130.5, 129.5, 129.3, 129.0, 128.9, 128.7, 128.6, 128.5, 127.9, 127.2, 126.1, 126.0, 119.4, 79.0, 31.7; FAB-MS m/e : 619 (M^++1); HRMS(FAB) m/e : Calc. for $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{O}_5 + \text{H}^+$: 619.2488; Found: 619.2486.

25,26-Dibenzoyloxy-27-ethoxy-28-dihydroxycalix[4]arene

(39)

秤取 0.50 克 (1.11 mmol) 的單乙基醚化之 calix[4]arene (29), 溶於 20 毫升的 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 中, 然後緩慢滴入 3.0 毫升 (3.63 克, 25.8 mmol) PhCOCl 溶液並在冰浴下攪拌, 當溶液一經混合顏色立即由無色變為乳白色, 持續在冰浴下攪拌 1.5 小時。反應後經減壓濃縮, 並加入 50 毫升的 CHCl_3 將產物溶出, 然後用 1N 的稀鹽酸洗滌兩次後, 以飽和碳酸氫鈉水溶液洗滌兩次後, 再以 100 毫升的去離子水洗滌兩次, 有機溶液部分先行減壓濃縮, 固體殘留物再以氯仿與甲醇做再結晶, 可得到 0.25 克的白色粉狀晶體 (產率 34 %); 融點

248-250 °C ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.00-8.02 (d, 2H, ArH and s, 1H, ArOH), 7.56-7.60 (t, 1H, ArH), 7.36-7.40 (t, 2H, ArH), 6.16-7.25 (m, 12H, ArH and 5H, ArH), 3.73-4.21 (m, 6H, ArCH₂Ar and 2H, OCH₂CH₃), 3.46-3.49 (d, 1H, ArCH₂Ar), 3.25-3.28 (d, 1H, ArCH₂Ar), 1.47-1.50 (t, 3H, OCH₂CH₃) ; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 164.9, 163.3, 153.1, 148.1, 146.6, 133.2, 133.1, 133.0, 132.8, 132.5, 132.3, 131.8, 130.7, 130.1, 130.0, 129.7, 129.6, 129.5, 129.3, 129.3, 128.6, 128.5, 128.2, 128.1, 128.1, 127.9, 127.2, 126.2, 125.3, 125.0, 119.2, 69.4, 37.8, 31.7, 31.2, 15.1 。

25,26-Dibenzoyloxy-27-propoxy-28-dihydroxycalix[4]arene

(40)

秤取 0.50 克 (1.07 mmol) 的單丙基醚化之 calix[4]arene (30)，溶於 20 毫升的 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 中，然後慢慢滴入 3.0 毫升 (3.63 克, 25.8 mmol) PhCOCl 溶液並在冰浴下攪拌，當溶液一經混合顏色立即由無色變為乳白色，持續在冰浴下攪拌 2 小時。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的 CHCl_3 將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸洗滌兩次後，以飽和碳酸氫鈉水溶液洗滌兩次後，再以 100 毫升的去離子水洗滌兩次，有機溶液部分先行減壓濃縮，固體殘留物再以氯仿與甲醇做再結晶，可得到 0.33 克的白色粉狀晶體 (產率 46 %)；融點 254-258

°C ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.01-8.02 (d, 2H, ArH), 7.90 (s, 1H, ArOH), 7.58-7.62 (t, 1H, ArH), 7.37-7.41 (t, 2H, ArH), 6.18-7.25 (m, 12H, ArH and m, 5H, ArH), 3.72-4.14 (m, 6H, ArCH₂Ar and m, 2H, OCH₂CH₂CH₃), 3.48-3.52 (d, 1H, ArCH₂Ar), 3.28-3.31 (d, 1H, ArCH₂Ar), 1.87-1.99 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₃), 1.14-1.18 (t, 3H, OCH₂CH₂CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 164.9, 163.4, 153.1, 152.4, 148.1, 133.2, 133.1, 132.6, 132.5, 132.4, 131.8, 130.2, 129.8, 129.5, 129.4, 129.3, 128.8, 128.6, 128.3, 128.2, 128.1, 127.9, 127.2, 126.2, 125.3, 125.0, 119.2, 37.8, 31.7, 31.1, 23.0, 10.7。

25,26-Dibenzoyloxy-27-butoxy-28-dihydroxycalix[4]arene

(41)

秤取 0.50 克 (1.04 mmol) 的單丁基醚化之 calix[4]arene (31)，溶於 20 毫升的 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 中，然後慢慢滴入 4.0 毫升 (4.84 克, 34.4 mmol) CH_3COCl 溶液並在冰浴下攪拌，當溶液一經混合顏色立即由無色變為乳白色，持續在冰浴下攪拌 2 小時。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的 CHCl_3 將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸洗滌兩次後，以飽和碳酸氫鈉水溶液洗滌兩次後，再以 100 毫升的去離子水洗滌兩次，有機溶液部分先行減壓濃縮，固體殘留物再以氯仿與甲醇做再結晶，可得到 0.35 克的白色粉狀晶體 (產率 49 %)；融點 256-258

°C ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.02-8.04 (d, 2H, ArH), 7.90 (s, 1H, ArOH), 7.60-7.64 (t, 1H, ArH), 7.40-7.46 (t, 2H, ArH), 6.21-7.28 (m, 12H, ArH and m, 5H, ArH), 3.74-4.14 (m, 6H, ArCH₂Ar and m, 2H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 3.47-3.50 (d, 1H, ArCH₂Ar), 3.26-3.30 (d, 1H, ArCH₂Ar), 1.79-1.95 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.50-1.57 (m, 2H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.05-1.09 (t, 3H, OCH₂CH₂CH₂CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 164.9, 163.4, 153.1, 152.5, 148.1, 146.7, 133.2, 133.2, 133.1, 132.6, 132.5, 132.4, 131.8, 130.7, 130.2, 129.8, 129.6, 129.4, 129.3, 128.8, 128.6, 128.3, 128.2, 128.1, 128.0, 127.2, 126.2, 125.3, 119.2, 74.0, 37.9, 31.7, 31.6, 31.1, 19.0, 14.1。

25,26-Dibenzoyloxy-27-allyloxy-28-dihydroxycalix[4]arene

(42)

秤取 0.50 克 (1.08 mmol) 的單丙烯基醚化之 calix[4]arene (32)，溶於 20 毫升的 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 中，然後慢慢滴入 4.0 毫升 (4.84 克, 34.4 mmol) PhCOCl 溶液並在冰浴下攪拌，當溶液一經混合顏色立即由無色變為乳白色，持續在冰浴下攪拌 1.5 小時。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的 CHCl_3 將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸 (每次 30 毫升) 洗滌數次後，以飽和碳酸氫鈉水溶液洗滌兩次後，再以 100 毫

升的去離子水洗滌兩次，有機溶液部分先行減壓濃縮，固體殘留物再以氯仿與甲醇做再結晶，可得到 0.22 克的白色粉狀晶體（產率 30%）；融點 238-240 °C；¹H-NMR (CDCl₃) δ 7.99-8.01 (d, 2H, ArH), 7.71 (s, 1H, ArOH), 7.59-7.63 (t, 1H, ArH), 7.40-7.44 (t, 2H, ArH), 6.21-7.25 (m, 12H, ArH and 5H, ArH), 6.05-6.11 (m, 1H, OCH₂CH=CH₂), 5.40-5.48 (dd, 2H, OCH₂CH=CH₂), 4.67-4.70 (m, 1H, OCH₂CH=CH₂), 4.31-4.35 (m, 1H, OCH₂CH=CH₂), 3.76-4.12 (m, 6H, ArCH₂Ar), 3.49-3.52 (d, 1H, ArCH₂Ar), 3.28-3.31 (d, 1H, ArCH₂Ar); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ 164.9, 163.4, 153.0, 152.3, 148.1, 146.7, 133.2, 133.1, 132.7, 132.6, 132.5, 132.5, 132.4, 131.8, 130.8, 130.2, 130.2, 129.9, 129.5, 129.5, 129.3, 129.0, 128.6, 128.4, 128.2, 128.1, 128.0, 127.3, 126.2, 125.4, 125.3, 125.2, 119.2, 119.2, 75.0, 37.9, 37.8, 31.8, 31.2。

25,26-Dibenzoyloxy-27-benzyloxy-28-dihydroxy calix[4]arene (43)

秤取 0.50 克 (0.97 mmol) 的單苯甲基醚化之 calix[4]arene (33)，溶於 20 毫升的 C₅H₅N 中，然後慢慢滴入 4.0 毫升 (4.84 克, 34.4mmol) PhCOCl 溶液並在冰浴下攪拌，當溶液一經混合顏色立即由無色變為乳白色，持續在冰浴下攪拌 1 小時。反應後經減壓濃縮，

並加入 50 毫升的 CHCl_3 將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸洗滌兩次後，以飽和碳酸氫鈉水溶液洗滌兩次後，再以 100 毫升的去離子水洗滌兩次，有機溶液部分先行減壓濃縮，固體殘留物再以氯仿與甲醇做再結晶，可得到 0.2 克的白色粉狀晶體 (產率 28 %)；融點 264-268 °C； $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.96-8.01 (d, 1H, ArH), 7.59-7.60 (t, 1H, ArH), 6.22-7.38 (m, 12H, ArH and 7H, ArH and 1H, ArOH), 5.17-5.20 (d, 1H, OCH_2Ph), 4.86-4.89 (d, 1H, OCH_2Ph), 3.69-4.09 (m, 6H, ArCH_2Ar), 3.25-3.31 (t, 2H, ArCH_2Ar); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 164.9, 163.5, 153.0, 152.7, 148.1, 146.7, 135.8, 133.2, 133.1, 133.0, 132.8, 132.7, 132.5, 132.5, 131.8, 130.7, 130.3, 130.2, 130.2, 129.6, 129.5, 129.3, 129.3, 129.2, 128.8, 128.6, 128.4, 128.1, 127.3, 126.3, 125.3, 125.2, 125.1, 119.2, 38.0, 37.8, 31.7, 31.1。

25,26-Diallyloxy-27-benzoyloxy-28-dihydroxycalix[4]arene

(44)

取 0.5 克 (0.88 mmol) 的單丙烯基醚化對位單苯甲酸酯化之 calix[4]arene (37)，另外在圓底瓶中加入 0.05 克 (2.08 mmol) 60% 的 NaH，然後加入少許 Hexane 洗滌，並加入 15 毫升的 CH_3CN ，然後將先前取的單丙烯基醚化對位單苯甲酸酯化之 calix[4]arene 37 與 0.21

克(1.75 mmol) 的 allyl bromide，加入瓶中迴流3.5小時。反應後經減壓濃縮，並加入50毫升的 CHCl_3 將產物溶出，然後用 1N 的稀鹽酸洗滌數次後，再以去離子水洗滌，有機溶液部分先行減壓濃縮，固體殘留物再以氯仿與甲醇做再結晶，可得到0.23克的白色晶體(產率43%)；融點 166-172 °C； $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 8.48-8.50 (d, 2H, ArH), 7.62-7.65 (t, 1H, ArH), 7.52-7.55 (t, 2H, ArH), 6.55-7.15 (m, 12H, ArH), 6.26-6.33 (m, 1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.10-6.16 (m, 1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.86 (s, 1H, ArOH), 5.53-5.57 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.38-5.41 (d, 1H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.83-4.93 (dd, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.41-4.63 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ and d, 1H, ArCH_2Ar), 4.23-4.30(t, 2H, ArCH_2Ar), 4.08-4.12(d, 1H, ArCH_2Ar), 3.26-3.47(m, 4H, ArCH_2Ar)； $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 166.0, 155.1, 153.3, 152.6, 146.0, 136.8, 136.3, 134.7, 134.1, 133.5, 133.3, 132.9, 132.6, 132.1, 131.1, 130.6, 130.0, 129.1, 129.0, 128.9, 128.9, 128.8, 128.5, 128.5, 128.4, 128.0, 127.8, 127.6, 125.0, 124.6, 123.5, 119.5, 118.4, 117.9, 75.2, 31.9, 31.4；FAB-MS m/e : 609 ($\text{M}^+ + 1$); HRMS(FAB) m/e : Calc. for $\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{O}_5 + \text{H}^+$: 609.2645; Found: 609.2641。

25,26-Dibenzyloxy-27-benzoyloxy-28-dihydroxycalix[4]arene
(45)

取 0.5 克(0.81 mmol) 的單苯甲基醚化對位單苯甲酸酯化之 calix[4]arene (**38**)，另外在圓底瓶中加入0.06克 (1.5 mmol) 60%的 NaH，然後加入少許 Hexane 洗滌，並加入30毫升的 CH₃CN，然後將先前取的單苯甲基醚化對位單苯甲酸酯化之 calix[4]arene **38** 與 0.42克(2.46 mmol) 的 benzyl bromide，加入瓶中迴流3小時。反應後經減壓濃縮，並加入50毫升的 CHCl₃ 將產物溶出，然後用1N 的稀鹽酸洗滌數次後，再以去離子水洗滌，有機溶液部分先行減壓濃縮，固體殘留物再以氯仿與甲醇做再結晶，可得到0.2克的白色晶體(產率35%)；融點 244-246 °C；¹H-NMR(CDCl₃) δ 8.54-8.56 (d, 2H, ArH), 7.64-7.66 (t, 1H, ArH), 7.53-7.57 (t, 2H, ArH), 6.52-7.48 (m, 12H, ArH and m, 10H, OCH₂ArH), 5.94 (s, 1H, ArOH), 5.05-5.08 (d, 1H, OCH₂Ar), 4.94-4.97 (d, 1H, OCH₂Ar), 4.83-4.87 (dd, 2H, OCH₂Ar), 4.25-4.29 (d, 1H, ArCH₂Ar), 4.16-4.19 (d, 1H, ArCH₂Ar), 4.02-4.05 (d, 1H, ArCH₂Ar), 3.84-3.88 (d, 1H, ArCH₂Ar), 3.23-3.28 (dd, 2H, ArCH₂Ar), 3.18-3.20 (d, 1H, ArCH₂Ar), 2.95-2.98 (d, 1H, ArCH₂Ar)；¹³C-NMR(CDCl₃) δ 166.0, 154.2, 153.3, 152.4, 146.0, 136.8, 136.6, 136.4, 134.3, 133.4, 133.0, 132.6, 132.3, 131.5, 130.7, 130.3, 130.1, 129.2, 129.1, 128.9, 128.7, 128.7, 128.6, 128.6, 128.4, 127.9, 127.8, 127.6, 127.6, 126.4, 125.0, 124.6, 123.4, 119.6, 78.1, 31.7, 31.4, 31.3, 31.0；FAB-MS *m/e*: 709 (M⁺+1); HRMS(FAB) *m/e*:

Calc. for C₄₉H₄₀O₅: 708.2867; Found: 708.2877。

25,26-Diallyloxy-27,28-dihydroxycalix[4]arene (46)

取 0.22 克 (0.33 mmol) 的 1,2-雙丙烯基醚化-3-苯甲酸酯化之 calix[4]arene (44)，0.5 克 (0.01 mol) 的 NaOH 溶於 10ml C₂H₅OH，在 30ml 的 THF 中迴流 24 小時。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的 CHCl₃ 將產物溶出，並以稀鹽酸洗滌中和 NaOH，產物再經濃縮後，以氯仿和甲醇做再結晶，便可得到 0.09 克的白色晶體(產率 49%)；融點 155-160 °C；¹H-NMR (CDCl₃) δ 8.72(s, 2H, ArOH), 6.59-7.05 (m, 12H, ArCH₂Ar), 6.37-6.39 (m, 2H, OCH₂CH=CH₂), 5.55-5.60 (d, 2H, OCH₂CH=CH₂), 5.39-5.42(d, 2H, OCH₂CH=CH₂), 4.66-4.67(m, 2H, OCH₂CH=CH₂), 4.49-4.53(m, 2H, OCH₂CH=CH₂ and d, 1H, ArCH₂Ar), 4.32-4.36(d, 3H, ArCH₂Ar), 3.34-3.43(m, 4H, ArCH₂Ar)；¹³C-NMR (CDCl₃) δ 153.1, 151.0, 134.6, 134.3, 133.5, 129.2, 129.1, 129.0, 128.7, 128.7, 128.0, 124.9, 120.6, 119.1, 77.3, 31.9, 31.7, 30.4。

25,26-Dibenzyloxy-27,28-dihydroxycalix[4]arene (47)

取 0.23 克 (0.32 mmol) 的 1,2-雙苯甲基醚化-3-苯甲酸酯化之 calix[4]arene (45)，0.5 克 (0.01 mol) 的 NaOH 溶於 10ml C₂H₅OH，在

30ml的THF中迴流 24 小時。反應後經減壓濃縮，並加入 50 毫升的 CHCl_3 將產物溶出，並以稀鹽酸洗滌中和NaOH，產物再經濃縮後，以氯仿和甲醇做再結晶，便可得到0.08克的白色晶體(產率41%)；融點 $230\text{-}232^\circ\text{C}$ ； $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.72 (s, 2H, ArOH), 6.59-7.05 (m, 12H, ArCH₂Ar), 6.37-6.39 (m, 2H, OCH₂CH=CH₂), 5.55-5.60 (d, 2H, OCH₂CH=CH₂), 5.39-5.42 (d, 2H, OCH₂CH=CH₂), 4.66-4.67 (m, 2H, OCH₂CH=CH₂), 4.49-4.53 (m, 2H, OCH₂CH=CH₂ and d, 1H, ArCH₂Ar), 4.32-4.36 (d, 3H, ArCH₂Ar), 3.34-3.43 (m, 4H, ArCH₂Ar)； $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 153.1, 151.0, 136.5, 134.6, 134.4, 129.2, 129.1, 128.9, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 128.0, 124.9, 120.4, 78.4, 31.8, 30.5；FAB-MS m/e : 605 ($\text{M}^+ + 1$); HRMS(FAB) m/e : Calc. for $\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{O}_4 + \text{H}^+$: 605.2708; Found: 605.2688。