をベンゼン・石油ベンジンより再結, mp 181°, 無色針状晶 1.1 g を得. 本品と (XIIA) との混融は融点降下を示めさない. さらに母液に石油ベンジンを加え放置し得たる結晶をベンゼン・石油ベンジンより再結, mp 169°, 淡黄色鱗片状晶 0.8 g を得. 本品と (XII B) との混融は融点降下を示さない. さらに母液を減圧濃縮し, 残渣をキシレンに溶解し石油ベンジンを加え分離せる樹脂状物を傾瀉, 分取した上澄液より析出せる結晶を dil EtOH より再結, mp 87°, 無色羽毛状晶 (XI) 1.7 g を得. $C_{16}H_{12}O$ 計算値 C 87.24, H 5.50, 実験値 C 87.93, H 5.54.

1,6-Diphenylhexa-2,4-diyne-1,6-diol (XIII A, XIII B) Na 23 g より (V) と同様にして $NaNH_2$ の液安溶液約 1 L を作り (XV) 30.3 g を加えて 3 hr 攪拌後, benzaldehyde 53 g の無水 Et_2O 等量混液を -65° に冷却攪拌下滴下, さらに 10 hr 強冷攪拌を続け (VII) の場合と同様処理, 残渣をベンゼン再結を繰り返すと mp 134.5°, 白色絹糸状晶 (XIII A) 12.5 g を得. $C_{18}H_{14}O_2$ 計算値 C 82.42, H 5.38, 実験値 C 82.25, H 5.63. (XIII A) の母液を放置するに mp 95~109°, 淡褐色結晶 19 g を得. 活性炭にて脱色し含水 EtOH より再結すれば mp 113°, 無色柱状晶 (XIII B) 5.8 g を得. $C_{18}H_{14}O_2$ 計算値 C 82.42, H 5.38, 実験値 C 82.66, H 5.72. (XIII A), (XIII B) の混融は融点降下を示す.

1,6-Di-(1-naphthyl)-hexa-2,4-diyne-1,6-diol (XII A), (XII B) Na 4.6 g, (XV) 6.2 g, 1-naphthaldehyde 15.5 g より (XIII A), (XIII B) の場合と同様に反応処理, 残渣をベンゼン・石油ベンジンより再結, さらに含水 EtOH より再結すれば mp 181°, 無色針状晶 (XII A) 4.2 g を得. 母液に石油ベンジンを加え放置, 析出結晶をベンゼン・石油ベンジンより再結, さらに含水 EtOH より再結すれば, mp 169°, 淡黄色鱗片状晶 (XII B) 1.2 g を得. $C_{26}H_{18}O_2$ 計算値 C 86.19, H 4.97, 実験値 (XII A) C 85.88, H 4.84, (XII B) C 85.75, H 5.17.

1,6-Diphenylhexane-1,6-diol (XIV A) (XIII A) 1.31 g を EtOH 100 cc にとかし PtO_2 約 200 mg を加え接触還元すると 525 cc (25°) の H_2 を吸収す. 触媒を濾別し EtOH 留去, 白色蠟状残渣をベンゼン再結, mp 133~134°, 白色針状晶 900 mg を得. $C_{18}H_{22}O_2$ 計算値 C 79.96, H 8.20, 実験値 C 80.22, H 8.03. IR ν_{OH} 3200 cm^{-1} (Nujol).

1,6-Diphenylhexane-1,6-diol (XIV B) 上記 (XIV A) と同様に (XIII B) 262 mg を接触還元するに, 100 cc (23°) の H_2 を吸収し mp 127°, 白色針状晶 190 mg を得. $C_{18}H_{22}O_2$ 計算値 C 79.96, H 8.20, 実験値 C 80.30, H 8.34. (XIV A) との混融は明らかな融点降下 (mp 113~117°) を示す.

終りに当り終始御鞭撻を頂いた三共株式会社研究部長松居宗俊氏, 原稿の御校閲を頂いた東京大学津田恭介教授に深謝し, 赤外部吸収スペクトルおよび紫外部吸収スペクトル測定に関しては進藤英世, 甘粕 治の両氏に, 元素分析に関しては小野江 浩, 古河千鶴, 大塚 弘の諸氏に感謝する.

三共株式会社高峰研究所

UDC 547.538.7'26

33. 岩井一成, 富田和男: アセチレン系化合物の研究 (第9報^{*1})

アセチレン系アルコール類の絶対構造

Issei Iwai, and Kazuo Tomita: Studies on Acetylenic Compounds. IX.

Absolute Configuration of Acetylenic Alcohols.

(Takamine Research Laboratory, Sankyo Co., Ltd.^{*2})

3-Phenyl-1-propyn-3-ol was derived to its 3-nitrophthalate and submitted to optical resolution, affording A-ester of m.p. 152~153°(decomp.), $[\alpha]_D^{25} -56.8^\circ$, and B-ester of m.p. 152~153°(decomp.), $[\alpha]_D^{25} +55.7^\circ$. Each was oxidized with potassium permanganate to mandelic acid nitrophthalate, affording A-acid of m.p. 178°, $[\alpha]_D^{25} +87.6^\circ$, and B-acid of m.p. 178°, $[\alpha]_D^{25} -90.7^\circ$. On the other hand, *dl*-mandelic acid was resolved into *l*(+)- and *d*(-)-mandelic acid by the use of *D*- and *L*-threo-3-(*p*-nitrophenyl)-2-aminopropane-1,3-diol, both were derived to respective 3-nitrophthalates, and absolute configuration was determined as *L*-system for A-acid and A-ester, and *D*-system for B-acid and B-ester. A- and B-esters were each hydrolysed and derived to the corresponding A-alcohol of b.p.₁₈ 118~119°, $[\alpha]_D^{27} -23.9^\circ$, and B-alcohol of b.p.₁₈ 118~119°, $[\alpha]_D^{25} +22.6^\circ$. Each was submitted to oxidative coupling with cuprous chloride and corresponding 1,6-diphenylhexa-2,4-diyne-1,6-diol were obtained; *L*-type, m.p. 120° (decomp.), $[\alpha]_D^{25} -27.6^\circ$, and *D*-type, m.p. 120°, $[\alpha]_D^{25} +26.7^\circ$. An equimolar mixture of

*1 第8報: 本誌 80, 156(1960).

*2 Nishishinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo.

these *l*- and *d*-forms gave the racemic compound which was identical with 1,6-diphenylhexa-2,4-diyne-1,6-diol, m.p. 134°, described in the preceding paper of this series. Consequently, this was found to be the racemic compound and the compound melting at 113° to be a *meso* compound. Each was reduced to form 1,6-diphenylhexane-1,6-diol and the one of m.p. 134° was determined as the racemic compound and the other of m.p. 127° as the *meso* compound.

(Received June 20, 1959)

著者等は前報において報告せる如く 1,4-dichlorobut-2-yne に 4 mol の NaNH_2 を作用せしめ、ついでベンズアルデヒドを反応せしめる時は (A) mp 134~135° および (B) mp 113° の二種の 1,6-diphenylhexa-2,4-diyne-1,6-diol が得られ、両者は IR および UV 吸収スペクトルが酷似し、酸化により同一のシケトン体を与えるので一方がメゾ体、他方がラセミ体と結論した。

今回著者等はそのいずれがメゾ体あるいはラセミ体なるかを決定し、併せて 3-phenyl-1-propyn-3-ol の光学分割を行ない、その絶対構造をも決定し得たのでここに報告する。

液安中アセチレンを通じつつ金属ナトリウムを少量宛投入し、生成せる $\text{Na}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{H}$ の懸濁液にベンズアルデヒドのエーテル溶液を滴下すれば bp₁₇ 117~119° の無色液体として 3-phenyl-1-propyn-3-ol (I) を得る。本品はピリジン中 1.0 mol の 3-ニトロフタル酸無水物と 1 時間加熱還流すれば白色針状晶、mp 164~165°, 分析値 $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$ に一致する 3-ニトロフタレート (II) を与える。ここに得たる半エステル (II) をアルコールに溶解、cinchonine のアルコール溶液を加え加温放冷すれば白色針状晶、 $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{O}_7\text{N}_3$, mp 184~185°, $[\alpha]_D^{25} + 162^\circ$ (CHCl_3) のシンコニン塩 (III) が得られる。本品を希塩酸にて処理、半エステルを還元せしめると mp 152~153° (decomp), $[\alpha]_D^{25} - 56.8^\circ$ (CHCl_3), -25.8° ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) の A-ester が得られ、一方上記シンコニン塩を得たる母液を塩酸にて処理すれば mp 152~153° (decomp), $[\alpha]_D^{25} + 55.7^\circ$ (CHCl_3), $+25.6^\circ$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) の B-ester が得られる。両 ester はいずれも分析値 $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$ に一致し、3-phenyl-1-propyn-3-ol の 3-ニトロフタレート (II) が分割せられた物である。

つぎに両 ester をそれぞれ含水アセトン中 4 mol の KMnO_4 を用い、室温にて約 1.2 時間攪拌酸化すれば A-ester よりは $[\alpha]_D^{25} + 87.6^\circ$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), mp 178° の A-acid, B-ester よりは $[\alpha]_D^{25} - 90.7^\circ$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), mp 178° の B-acid を得る^{*3}。ここに得た両 acid はいずれも分析値 $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}$ すなわちマンデル酸ニトロフタレートに一致する。したがって三重結合は KMnO_4 によつて酸化せられ、炭素数 1 個少ないカルボン酸を生成したことになる。

一方市販 *dl*-mandelic acid に $\frac{1}{2}$ mol の *l*(+)-*threo*-3-(*p*-nitrophenyl)-2-aminopropane-1,3-diol (*l*-base) を混じ、これに可及的少量のメタノールを水浴上に加温しつつ加え、透明に溶解せしめ一夜放置後、生ぜる沈殿をメタノールより再三再結晶を行ない白色柱状晶、mp 174°, $[\alpha]_D^{25} + 62.1^\circ$ (H_2O), *l*-base-salt を得る。また *d*(-)-*threo*-3-(*p*-nitrophenyl)-2-aminopropane-1,3-diol (*d*-base) を用いて同様に操作すれば mp 174°, $[\alpha]_D^{25} - 61.5^\circ$ (H_2O), *d*-base-salt が得られる^{*4}。両者の分析値はいずれも $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_2$ に一致する。また *l*-base-salt を希塩酸にて処理すれば $[\alpha]_D^{25} + 156^\circ$, mp 132° なる *l*(+)-mandelic acid を、*d*-base-salt よりは同様の操作にて $[\alpha]_D^{25} - 154^\circ$, mp 132° なる *d*(-)-mandelic acid を得る。本塩基による mandelic acid の分割は高収量しかも簡単に各々純粋な *d*- および *l*-体が得られ、従来の方法²⁾にくらべ、はるかに優れている。

ここに得たる *l*(+)-mandelic acid に 3-ニトロフタル酸無水物 1.1 mol を加えトルオール中 10 時間加熱還流すれば $[\alpha]_D^{25} + 90.2^\circ$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), mp 178° の 3-ニトロフタレートが得られ、本品は前述の A-acid と同一

1) W. Logemann, *et al.*: Z. physiol. Chem. Hoppe-Seyler's **298**, 87(1954).

2) R. H. F. Manske, J. B. Johnson: J. Am. Chem. Soc. **51**, 1906(1929).

*3 両者を混融するに 185° にて透明に融解。

*4 両者を混融するに 180° にて透明に融解。

Fig. 1. Infrared Absorption Spectra (in Nujol)

I : *rac*-1,6-Diphenylhexa-2,4-diyne-1,6-diol (A)II : *d*(+)-1,6-Diphenylhexa-2,4-diyne-1,6-diol and *l*(-)-1,6-Diphenylhexa-2,4-diyne-1,6-diolIII : *meso*-1,6-Diphenylhexa-2,4-diyne-1,6-diol (B)

物なる事を混融，紫外および赤外部吸収スペクトルにより確認した。また *d*(-)-mandelic acid について同一の操作を行ない， $[\alpha]_D^{25} -88.0^\circ$ (C_2H_5OH)，mp 178° の B-acid に一致するものを得た。したがって A-acid および A-ester のフェニル基に隣接する不斉炭素の絶対構造は *L*-系であり，また B-acid および B-ester のそれは *D*-系であると結論せられる。

つぎに A-ester を -65° にてエーテル中 $LiAlH_4$ を用いエステルを加水分解すれば bp₁₈ $118\sim 119^\circ$ ， $[\alpha]_D^{25} -23.9^\circ$ (C_2H_5OH) の無色油状物質 A-alcohol，B-ester からは同様に bp₁₈ $118\sim 119^\circ$ ， $[\alpha]_D^{25} +22.6^\circ$ (C_2H_5OH) B-alcohol を得る。

A-alcohol を希 NH_4OH 中 Cu_2Cl_2 を触媒として酸素気流中に室温にて振盪，酸化的カップリングを行なえば³⁾，mp 120° (decomp)， $[\alpha]_D^{25} -27.6^\circ$ (C_2H_5OH) の白色針状晶が得られ (*L*-diol)，B-alcohol よりは同一の操作にて mp 120° (decomp)， $[\alpha]_D^{25} +26.7^\circ$ (C_2H_5OH) の白色針状晶 (*D*-diol) を得る。両者はいずれも分析値 $C_{18}H_{14}O_2$ ，1,6-diphenyl-hexa-2,4-diyne-1,6-diol に一致する。したがって前者 *L*-diol は (i)，後者 *D*-diol は (ii) な

る絶対構造を有すると結論せられる。本 *L*-diol 体および *D*-diol 体を同量混合，ベンゼンより再結晶を行なえば mp 134° ， $[\alpha]_D 0^\circ$ の無色針状晶のラセミ体を得る。本品は mp $134\sim 135^\circ$ の 1,6-diphenyl-hexa-2,4-diyne-1,6-diol (A) と混融するも融点の降下を認めず。また赤外および紫外吸収スペクトルも一致した。

故に前報にて報告せる 1,6-diphenyl-hexa-2,4-diyne-1,6-diol 中 mp $134\sim 135^\circ$ (A) はラセミ体，したがって mp 113° (B) はメゾ体なりと結論せられる。また (A) および (B) を PtO_2 を触媒として水素気流中，接触還元を行なえば 4 mol の H_2 を吸収してそれぞれ飽和アルコール 1,6-diphenyl-hexane-1,6-diol mp 134° および mp 127° を与える。前者の diol 体は Schmidt⁴⁾ あるいは Schmitt⁵⁾ 等が各々独自の方法で合成しているが，メゾ体なるかラセミ体なるかは決定していない。著者等はラセミ体 (A) より mp 134° の飽和 diol 体を得たのであるから Schmidt 等の得たものはラセミ体であつて，メゾ体は mp 127° なりと決定せられる。なお両者を混

3) J. B. Armitage, *et al.*: J. Chem. Soc. **1952**, 1998.4) A. W. Schmidt: Ber. **75B**, 829(1942).5) J. Schmitt: Ann. **547**, 103(1941).

ずるときは mp 105~109° となり Bauer⁶⁾ が 1,4-dibenzoylbutane を Na-C₂H₅OH にて還元して得た diol 体は mp 109~110° なりと記載しているが、本品はメソ体, ラセミ体の混合物なりと推定せられる。

実 験 の 部

3-Phenylprop-1-yn-3-ol (I) 液安約 500 cc 中に精製せる acetylene を冷却攪拌下通じつつ, 金属 Na 11.5 g を細片とし液の青色が僅かな時間で消失するような速さで加え, 生成せる NaC≡CH の懸濁液を -65° 以下に強冷攪拌下ベンズアルデヒド 53 g (無水 Et₂O 200 cc にとかす) を 1 hr で加え, 混合物に acetylene を通じつつさらに 5 hr 反応せしめたる後, NH₄Cl 50 g を加え分解後 NH₃ を蒸散せしめ Et₂O を加え常法処理, Et₂O 残渣を減圧蒸留, bp₁₇ 117~119°, 淡黄色液体 50.5 g を得。IR $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 2.76 (OH), 3.01 (-C≡CH)。

3-Nitrophthalic anhydride による acid ester (II) の生成 (I) 30.5 g, 3-nitrophthalic anhydride 44.6 g, 無水 pyridine 20 g, 無水 benzene 30 cc を湯浴上 1 hr 加熱反応せしめ, 放冷後冷 dil H₂SO₄ 中に注入, Et₂O 抽出水洗後 5% NH₄OH 液に移す。アルカリ層を Et₂O 洗浄後 dil H₂SO₄ にて中和し Et₂O 抽出, 常法処理せる残渣を再結 (AcOEt-hexane), mp 164~165°(decomp), 白色粒状晶 45.2 g を得。

Cinchonine による (II) の分割

Cinchonine 塩 (III) の生成 iso-PrOH 320 cc 中に (II) 44.9 g, cinchonine 40.9 g を加え湯浴上 1 hr 煮沸, 冷後生成せる白色塊を濾取, MeOH にて良く洗浄し CHCl₃ にとかし MeOH を加えて放置する方法にて 9 回再結を繰り返せば mp 184~185°(decomp), $[\alpha]_D^{25} +162^\circ$ (c=1.00, CHCl₃), 白色針状晶 38 g を得。C₃₆H₃₃O₇N₃ 計算値 C 69.77, H 5.37, N 6.78, 実験値 C 69.71, H 5.28, N 6.90。

A-Ester : 上で得たる結晶 (III) を N HCl にて処理し Et₂O 抽出, N HCl, 水にて洗浄後 (II) と同様処理, 得たる Et₂O 残渣を旋光度一定になるまで再結。mp 152~153°(decomp), $[\alpha]_D^{25} -56.8^\circ$ (c=1.43, CHCl₃), $[\alpha]_D^{25} -25.8^\circ$ (c=5.52, EtOH), 白色鱗片状晶 15.0 g を得。C₁₇H₁₁O₆N 計算値 C 62.77, H 3.41, N 4.31, 実験値 C 62.97, H 3.54, N 4.67。IR $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 3.00 (-C≡CH), 5.72 (ester), 5.83 (-COOH)。

B-Ester : 結晶 (III) を分取せる濾液を減圧にて溶媒留去せる飴状残渣を N HCl にて処理, A-ester の場合と同様処理, 再結, mp 152~153°(decomp), $[\alpha]_D^{25} +55.7^\circ$ (c=1.40, CHCl₃), $[\alpha]_D^{25} +25.6^\circ$ (c=5.55, EtOH), 白色鱗片状晶 13.5 g を得。C₁₇H₁₁O₆N 計算値 C 62.77, H 3.41, N 4.31, 実験値 C 62.54, H 3.43, N 4.35。IR $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 3.00 (-C≡CH), 5.72 (ester), 5.83 (-COOH)。

A-Ester より A-acid の合成 A-ester 4.5 g を Me₂CO 250 cc, 水 10 cc 混液に溶解し室温にて烈しく攪拌下細碎せる KMnO₄ 9.0 g を少量づつ加えるに, 直ちに MnO₂ を生成, 全量添加すれば MnO₄⁻ の桃色は消失しなくなる。さらに 1 hr 攪拌後濾過, 残渣を Me₂CO および温水にて洗浄, 濾液を合し赤色が消失するまで修酸を加える。湯浴上減圧濃縮, 冷後 dil HCl 酸性となし Et₂O 抽出, 少量の水にて洗浄後 Na₂SO₄ 乾燥, Et₂O 留去, 残渣を少量の EtOH に溶解, benzene 加え析出せる結晶 mp 175°, 得量 4.0 g に同様の再結を繰り返せば mp 178°, $[\alpha]_D^{25} +87.6^\circ$ (c=1.62, EtOH), 白色針状晶 3.5 g を得。C₁₆H₁₁O₈N 計算値 C 55.66, H 3.21, N 4.06, 実験値 C 55.81, H 3.62, N 4.01。IR $\lambda_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 5.66 (ester), 5.82 (-COOH)。

B-Ester より B-acid の合成 B-ester 0.98 g を KMnO₄ 2.0 g にて A-ester 酸化の場合と同様反応処理再結すれば mp 178°, $[\alpha]_D^{25} -90.7^\circ$ (c=2.14, EtOH), 白色針状晶 0.56 g を得。C₁₆H₁₁O₈N 計算値 C 55.66, H 3.21, N 4.06, 実験値 C 55.92, H 3.43, N 4.28。A-ester との混融は mp 185° に上昇。IR $\lambda_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 5.66 (ester), 5.82 (COOH)。

l(+)-Mandelic acid 市販 dl-mandelic acid 7 g, l(+)-threo-3-(p-nitrophenyl)-2-aminopropane-1,3-diol (L-base) 5 g を 100 cc の三角コルベンに取り, 水浴上に加温しつつ MeOH を少量づつ注加固体を溶解せしめ (約 20 cc を要す), 淡黄色透明溶液を一夜室温に放置, 生ずる結晶性沈殿物を MeOH より 3 回再結晶, 白色柱状晶, mp 174°, $[\alpha]_D^{25} +62.1^\circ$ (c=1.66, H₂O), 収量 3.5 g。C₁₇H₂₀O₇N₂ 計算値 C 56.04, H 5.53, N 7.69, 実験値 C 55.96, H 5.38, N 7.79。

ここに得たる L-base-salt 9.0 g を 10% HCl 15 cc 中に加え, Et₂O 10 cc ずつにて 3 回抽出, Et₂O 抽出液を Na₂SO₄ 乾燥後 Et₂O を留去, 3.80 g の残渣を Me₂CO より再結晶, 白色針状晶, mp 132°, $[\alpha]_D^{25} +156^\circ$ (c=3.51, H₂O), 収量 2.8 g。C₈H₉O₃ 計算値 C 63.15, H 5.26, 実験値 C 62.96, H 5.21。

D(-)-Mandelic acid 市販 dl-mandelic acid 7 g, D(-)-threo-3-(p-nitrophenyl)-2-aminopropane-1,3-diol (D-base) 5 g について L-base-salt と同様に操作。白色柱状晶, mp 174°, $[\alpha]_D^{25} -61.5^\circ$ (c=1.56, H₂O), 収量 3.5 g。C₁₇H₂₀O₇N₂ 計算値 C 56.04, H 5.53, N 7.69, 実験値 C 55.89, H 5.30, N 7.91。

D-base-salt 8.0 g につき前記同様 HCl 処理, 残渣 2.61 g を Me₂CO より再結。白色針状晶, mp 132°, $[\alpha]_D^{25} -154^\circ$ (c=2.11, H₂O), 収量 1.85 g。C₈H₉O₃ 計算値 C 63.15, H 5.26, 実験値 C 63.01, H 5.28。

l(+)-Mandelic acid の 3-nitrophthalate l(+)-mandelic acid 770 mg, 3-nitrophthalic anhydride 965 mg, toluene 20 cc を除湿下 10 hr 加熱還流後, 減圧下 toluene を留去, 残渣に 10% Na₂CO₃ を加え溶液を Et₂O にて振盪, 水層を分取, 10% HCl を加えて酸性となし Et₂O 抽出, Et₂O 層をさらに 3 回水洗後

6) Bauer: Ann. Chim. [9] 1, 344(1914).

Na_2SO_4 にて乾燥, Et_2O 留去, 残渣 1.2 g を benzene 10 cc に 2 滴の EtOH を加えて再結晶を行なえば mp 178° , 白色針状晶, $[\alpha]_D^{25} +90.2^\circ$ ($c=1.68$, EtOH) 780 mg を得. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}$ 計算値 C 55.66, H 3.21, N 4.06, 実験値 C 55.41, H 3.23, N 4.01.

本品は前記 A-acid と混融するも融点の降下を認めず, また IR 吸収スペクトルは完全に一致. IR $\lambda_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 5.65 (ester), 5.81 ($-\text{COOH}$), 6.43, 7.38 ($-\text{NO}_2$).

n(-)-Mandelic acid の 3-nitrophthalate n(-)-mandelic acid 1.54 g, 3-nitrophthalic anhydride 1.93 g, toluene 30 cc にて L(+)-体の場合と同様に操作, Et_2O 留去, 残渣 2.2 g を得. 本品を同様な方法にて再結晶を行なうに mp 178° , 白色針状晶, $[\alpha]_D^{25} -88.0^\circ$ ($c=1.66$, EtOH) 1.2 g を得. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}$ 計算値 C 55.66, H 3.21, N 4.06, 実験値 C 55.41, H 3.22, N 4.02.

本品は前記 B-acid と混融するも融点降下を認めず. また IR 吸収スペクトルは完全に一致. IR $\lambda_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 5.66 (ester), 5.82 ($-\text{COOH}$), 6.48, 7.37 ($-\text{NO}_2$).

(-)-3-Phenylprop-1-yn-3-ol (A-alcohol) 1 L の三径フラスコに LiAlH_4 10 g の無水 Et_2O 250 cc 懸濁液を作り, 固形 $\text{CO}_2\text{-Me}_2\text{CO}$ 浴にて -65° に冷却攪拌下 A-ester 10 g を無水 Et_2O 400 cc にて徐々に注入, さらに 3 hr 強冷攪拌を続けた後含水 EtOAc 25 cc を加え過剰の LiAlH_4 を分解し徐々に室温にまであたため Et_2O 層を汫取, 残渣を Et_2O 洗浄, 汫洗液を合し中性になるまで水洗後 Na_2SO_4 にて乾燥, Et_2O 留去せる残渣を減圧蒸留 bp₁₈ $118\sim 119^\circ$, $[\alpha]_D^{27} -23.9^\circ$ ($c=2.09$, EtOH), 淡黄色液体 2.6 g を得. $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ 計算値 C 81.79, H 6.10, 実験値 C 81.56, H 6.20. IR $\lambda_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$ 2.75 (OH), 2.98 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$).

(+)-3-Phenylprop-1-yn-3-ol (B-alcohol) 上記 A-alcohol の場合と同様に B-ester 10 g を鹼化すれば bp₁₈ $118\sim 119^\circ$, $[\alpha]_D^{25} +22.6^\circ$ ($c=2.04$, EtOH), 淡黄色液体 1.0 g を得. $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ 計算値 C 81.79, H 6.10, 実験値 C 81.59, H 6.07.

l(-)-1,6-Diphenylhexa-2,4-diyne-1,6-diol (L-diol) Cu_2Cl_2 2.5 g, NH_4Cl 4 g を水 10 cc にて 50 cc マーゲン中に流し込み 35% NH_4OH 1.2 cc を加えてより A-alcohol 1.3 g を少量の EtOH にて入れ室温にて振盪し O_2 を吸収せしめる. 約 5 hr 振盪後 (O_2 吸収量約 120 cc) Et_2O 抽出, 黄色の Cu 塩を生ず. Et_2O を水洗, Na_2SO_4 にて乾燥, Et_2O 留去せる黄褐色残渣を固化せしめ benzine-benzene より再結, 淡褐色結晶 60 mg を得. EtOH 中活性炭処理し含水 EtOH より再結するに白色羽状晶を生ずるも一部は鮮紅色物質に変ず. このものは各種溶媒に不溶である. さらに benzene-hexane より再結すれば mp $120^\circ(\text{decomp})^{*5}$, $[\alpha]_D^{25} -27.6^\circ$ ($c=0.8$, EtOH), 白色綿状晶 30 mg を得. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$ 計算値 C 82.42, H 5.38, 実験値 C 82.90, H 5.40. IR $\lambda_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 3.01 ($-\text{OH}$) (Fig. 1).

D(+)-1,6-Diphenylhexa-2,4-diyne-1,6-diol (D-diol) B-alcohol 0.64 g を Cu_2Cl_2 1.25 g, NH_4Cl 2.0 g, 水 5 cc, 35% NH_4OH 0.6 cc にて上記 diol の場合と同様に酸化的 coupling を行ない (O_2 吸収量約 70 cc), 同様処理すれば mp $120^\circ(\text{decomp})^{*5}$, $[\alpha]_D^{25} +26.7^\circ$ ($c=1.2$, EtOH) 26 mg を得. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$ 計算値 C 82.42, H 5.38, 実験値 C 82.12, H 5.26. 本品と L-diol との混融は融点 $131\sim 133^\circ$ であり, 色調の変化なくまた分解もしない. IR $\lambda_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 3.03 (OH) (Fig. 1).

racemi-1,6-Diphenylhexa-2,4-diyne-1,6-diol D-diol と L-diol とをそれぞれ 5.0 mg とり benzene より再結すれば mp 134° , $[\alpha]_D^{25} 0^\circ$ ($c=1.0$, EtOH), 白色羽毛状晶 9.6 mg を得. 本品は A 体と混融するも融点降下は示さず, B 体 (mp 113°) と混融は融点降下を示す. またこのものの IR は A 体のそれと完全に一致 (Fig. 1). $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$ 計算値 C 82.42, H 5.38, 実験値 C 82.37, H 5.57.

終りに当り終始御鞭撻を頂いた松居研究部長, 原稿の御校閲を頂いた東大津田教授に深謝し, 赤外および紫外吸収スペクトル測定に関しては進藤, 甘粕, 肥後崎の諸氏, 元素分析に関しては小野江, 古川, 大塚の三氏の労をわずらわせた. 併せてここに感謝します.

三共株式会社高峰研究所

*5 110° 付近より一部赤変ず.