二、三の光学活性アルコキシシランおよびシロキサンの合成

(昭和41年1月31日受理)

永田 章・伊与田 惇・椎原 庸^{*1}

ケイ素-水素結合をもつシラン化合物を一成分とするオレフィン重合触媒の研究試料として、ケイ素-水素結合をもつ光学活性アルコキシシランおよび低級シロキサンの合成を行なった。ピリジン存在下でのアルコールとクロルシランの反応で $\text{CH}_3(\text{H})\text{Si}(\text{OR})_2$, $\text{CH}_3(\text{H})\text{Si}(\text{OR})\text{Cl}$, (*R*-*l*-メンチル, *d*-ボルニル, 以下同じ)を, また, アルコキシクロルシランから, ピリジンと炭酸水素ナトリウムによる縮合で, $[\text{CH}_3(\text{H})(\text{RO})\text{Si}]_2\text{O}$, $[\text{CH}_3(\text{H})(\text{RO})\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{H})\text{CH}_3$ を得た。メントールとメチルジクロルシランの直接反応では, 複雑な縮合反応が起こり, 塩化メンチル, メンテン, メンタンを副生する。また, メントキシシランと, クロルシランとの平衡化反応により, メントキシクロルシランが収率よく得られることを知った。

1 緒 言

有機金属化合物を触媒とする重合反応の研究は, 多くの人的により, 多方面にわたって行なわれているが, その一つとしてケイ素-水素結合を有するシラン化合物を重合触媒の一成分として用いる試みが幾つかなされている¹⁾。著者らは, トリクロルシラン, メチルヒドロポリシロキサン等を含む三元系 Ziegler 型触媒により, 含ケイ素オレフィン重合体が得られ²⁾, オレフィンポリマーの改質に役立て得ることを知り³⁾, また, 四塩化チタンのシラン化合物による還元過程についても若干の事実を明らかにした⁴⁾。

本報告は, この様に変性された Ziegler 型触媒系において光学活性シラン化合物を添加することにより, 選択的に規制された重合が可能かどうかについて検討するために, まず光学活性シラン試料の合成を行なったものである。原料としては, 入手の容易な *l*-メントール, *d*-ボルネオールから出発し, 初めにケイ素-水素結合を有するアルコキシシランおよび低級シロキサンの合成を行ない, 次に比較のため, ジメチルシラン系誘導体についても若干の検討を行なった。

ここに得られた化合物の大部分は文献未記載であるが, ジメチルジメントキシシランについては Sheng-Lieh Liu ら⁵⁾により既に合成されている。また類縁のケイ酸メンチル⁶⁾, およびボルニルエステル類⁷⁾については比較的古くより報告が見られる。これらの光学活性シラン化合物を用いた重合については目下検討中

あり, ここでは合成時に得られた知見についてのみまとめることにする。

2 結果と考察

ケイ素-水素結合は, 酸, 塩基触媒の存在でアルコールと反応し, 水素を失ない易いことが知られているが, この様な場合の常法にしたがってベンゼン溶媒中でピリジン, アニリンの様なアミンを塩化水素捕捉剤として共存させ, メチルジクロルシランと, *l*-メントールまたは *d*-ボルネオールを, 1:2 モル比で反応させることにより, 70~80% 収率で対応するメチルジアルコキシシラン $\text{CH}_3(\text{H})\text{Si}(\text{OR})_2$, (*R*=*l*-メンチル (I), *R*=*d*-ボルニル (V)) が得られた。モル比 1:1 で同様な反応を行なうと対応するメチルアルコキシクロルシラン $\text{CH}_3(\text{H})\text{Si}(\text{OR})\text{Cl}$, (*R*=*l*-メンチル (II), *R*=*d*-ボルニル (V)) が得られるが, 同時にジアルコキシシランもかなりの量を副生することが認められた。この量は原料アルコールに対し 25~30% にも達し, 溶媒での希釈度を増し, またアルコール添加速度を遅くしてもあまり変わらなかった。

メチルメントキシクロルシラン (II) は, また, 単に *n*-ヘキサン溶媒中での両者の直接反応によっても 75% の収率で得られる。しかし脱塩酸剤の共存する場合に比べ僅かにラセミ化を伴っている。またこの反応では, ジアルコキシ誘導体の生成は少ないが, これは副生する塩化水素により, アルコキシ化の逆反応が起こり, ジアルコキシ体の生成が押えられるためと考えられる。

得られたアルコキシクロルシランは, 大河原⁸⁾の方法を応用し, ベンゼン溶媒中脱塩酸剤として, ピリジンを併用し, 計算量の炭

*1 Akira NAGATA, Jun IYODA, Isao SHIHHARA 大阪工業技術試験所：大阪市大淀区大淀町北1丁目。

- 1) 椎原, 伊与田, 林, 第11回高分子討論会要旨集 2A 08 (昭37年11月) および同引用文献, そのほか; Wacker-Chemie G. m. b. H. Belg. P. 617,798, *Chem. Abst.* 58, 5806 d (1963); Shell International Research Maatschappij N. V. Belg. P. 629,605, *Chem. Abst.*, 61, 3281 g (1964); Imperial Chemical Industries Ltd. Brit. P. 941,097, *Chem. Abst.*, 60, 683 d (1964); Imperial Chemical Industries Ltd. Belg. P. 619,444, *Chem. Abst.*, 59, 5279 c (1963).
- 2) I. Shiihara, W. Kawai, T. Ichihashi, *J. Polymer Sci.*, 57, 837 (1962); 河合, 市橋, 椎原, 工化, 66, 1108 (1963).
- 3) 椎原, 第12回高分子夏期大学講演 (昭39年8月)。
- 4) 椎原, 伊与田, 杉田, 有機金属化合物討論会 (昭36年10月); I. Shiihara, J. Iyoda, K. Sugita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 364 (1962).
- 5) Sheng-Lieh Liu, Bing-Hon Rei, *J. Chinese Chem. Soc.*, (Taiwan), Ser. II, 8, 237 (1961), *Chem. Abst.* 58, 6868 (1963).

- 6) Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische G. m. b. H. Ger. P. 629,444, *Chem. Zentr.*, 1936 II, 661; W. Hüchel, O. Neunhoeffer, A. Gercke, E. Frank, *Ann.*, 477, 99 (1930); 内田, 今東, 工化, 36, 542 (1933).
- 7) G. Pellini, *Gazz. Chim. Ital.*, 45 (I), 380 (1915).
- 8) R. Okawara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 28, 360 (1955); 日化総覧, 30, 1233 (1956).

酸水素ナトリウムで縮合させることにより、50~70% 収率で対応するジシロキサン誘導体 $[\text{CH}_3(\text{H})(\text{RO})\text{Si}]_2\text{O}$, ($\text{R}=\text{I}$ -メンチル(Ⅲ), $\text{R}=\text{d}$ -ボルニル(Ⅶ))にかえられた。この方法によれば反応は室温で進行し、 Si-H の損失やアルコールのラセミ化の恐れなく反応を進めることができる。

アルコキシシランとハロゲンシランとの反応に関し、(A) アルコキシ基とハロゲンが交換し、平衡化反応の起こる場合⁹⁾, (B) 脱ハロゲン化アルキルを伴って縮合の起こる場合^{10~12)} の二つの反応形式のあることが知られている。

(4) の反応は多く熱だけで進行するが、(5) の反応には塩化鉄、塩化アルミニウム、塩化亜鉛などのルイス酸¹¹⁾, 塩酸ピリジン¹²⁾などが触媒として有効であると報告されている。また関連した反応としてハロゲンシランがエーテル結合を切断して Si-O 結合を生成することも良く知られた事実である¹³⁾。

これらのことから、メチルジクロルシランとメチルジメントキシシラン (I) の間に (5) 反応を期待し、ルイス酸ではラセミ化の恐れがあるため塩酸ピリジンを触媒として、200°C, 24 時間反応させたところ、期待したシロキサン化合物は全く得られず、

(4) 反応による交換反応生成物であるメチルメントキシクロルシラン (Ⅱ) が約 70% の収率で得られた。比較のため同様の反応をジメチルジメントキシシラン (Ⅷ) で行なうと 250°C 無触媒の場合には交換反応のみが起り、74% の収率でジメチルメントキシクロルシラン (Ⅸ) が得られる。塩酸ピリジンを触媒とした時、初めて若干の塩化メンチル、メンテン、および縮合物が見出され、縮合反応も若干起こっていることがわかる。その量は縮合物量および Ⅷ の回収量から Ⅷ に対し 10~20% であると推定される。これらの結果と文献の報告を照し合わせてみると、アル

コキシシランとハロゲンシランの反応は、ハロゲンシランがかなり過剰になる場合を除いては、一般に交換平衡化反応であることが推論できそうである。この反応はケイ素の d 電子を用いる橋かけ構造を通して進むものと考えられる。

また縮合反応のためには必ずルイス酸、もしくは類似の作用をする酸触媒を必要とするであろうことが推論される。これらの触媒は $\text{O}^\delta\text{---R}^\delta+$ の分極を強めクロルシランの O-R に対する攻撃を容易にする役割を果たすものと推定される。図式的に書けば、

あるいは、

クロルシランが過剰に存在する場合には、一つにはクロルシラン自身が弱いルイス酸として作用する場合があること^{*2}, クロルシランに伴いがちな微量の H_2O , HCl の相乗効果、あるいはそれによるプロトン酸の生成などのため、自己触媒的に働いて縮合反応が起こる場合もあるのだろう。なおこれについては後に再びふれる。

本実験結果は、また塩酸ピリジン存在下でもアルコキシ基が大きくなった場合、必ずしも縮合反応が主反応ではなくなり、そのために、交換反応が著しく強調される場合のあることを示している。またジメチル系では若干の縮合触媒効果があるが、メチルヒドロ系では全く効果を示さないことは、 Si-H 結合の存在がケイ素上のハロゲン-有機基、有機基相互間などの交換反応を促進する¹⁴⁾ ことから考えてうなづける事実である。

同様な交換反応はシロキサン結合を含んでも可能であると考えられる。1,3-ジメチル-1,3-ジメントキシジシロキサン (Ⅲ) とメチルジクロルシランとで交換反応を行なってみると原料のⅢと生成するメントキシクロルジシロキサンは沸点が接近しており、これを厳密に分離することはできなかったが、縮合生成物と考えられる高沸点留分、もしくは蒸留残分はほとんどなく、同様な交換反応が起こっていることは明らかである。ここで生成したクロルシランおよびクロルジシロキサン部分を炭酸水素ナトリウムで共縮合することにより、トリシロキサン部分 (Ⅳ) を分離することができた。

*2 例えばクロルシランにより、スチレンの重合が起こる。伊与田、未発表、cf. 樋口、工化、65, 1295 (1962)。

14) H. R. McEntee, U. S. P. 2,786,861 : *Chem. Abst.*, 51, 13903 (1957); P. D. Zemany, F. P. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 4222 (1948); J. L. Speier, R. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6395 (1955); W. D. Merritt, Jr., U. S. P. 3,065,253, *Chem. Abst.*, 58, 9138 c (1963)。

- 9) 熊田、多羅間、工化、55, 371 (1952); 熊田, *J. Inst. Polytech., Osaka City Univ.*, Ser. C., 2, No. 2, 139 (1952); C. Friedel, J. M. Crafts, *Ann.*, 127, 28 (1863).
- 10) R. Okawara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 27, 428 (1954).
- 11) K. A. Andrianov, V. M. Mantrova, *Zhur. Obshch. Khim.*, 27, 1243 (1957); Union Chimique Belge Soc., Belg. P. 496,045; *Chem. Abst.*, 48, 9713 (1954); P. C. Servais, U. S. P. 2,485,928, *Chem. Abst.*, 44, 3007 (1950); N. N. Sokolov, K. A. Andrianov, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R. Otdel. Khim. Nauk.*, 1957, 806; G. H. Wagner, C. E. Erickson, U. S. P. 2,731,485, *Chem. Abst.*, 50, 8247 (1956); C. J. Guillsen, A. Gancberg, U. S. P. 2,695,307, *Chem. Abst.*, 49, 9325 (1955).
- 12) 熊田、工化、55, 752 (1955); 熊田、服部、工化、56, 269 (1953).
- 13) F. S. Kipping, A. G. Murray, *J. Chem. Soc.*, 1927, 2734; N. I. Shuikin, I. F. Bel'skii, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 113, 366 (1957); 熊田、服部、工化、56, 269 (1953); M. G. Voronkov, Yu. I. Khudobin, *Zhur. Obshch. Khim.*, 26, 584 (1956); British Thomson-Houston Co. Ltd. Brit. P. 651,543, *Chem. Abst.*, 46, 130 (1952).

得られたアルコキシシラン、アルコキシクロシラン、アルコキシシロキサン類の物理定数は表1のとおりである。いずれも無

表1 アルコキシシラン類の定数

名 称	構 造 式	沸 点 ($^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$)	n_D^{25}	d_4^{25}	$[\alpha]_D^{25}$
メチルメントキシシラン (I)	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_{10}\text{H}_{19})_2$	157.0/3.5	1.4590	0.9125	-72.9 ⁽²⁵⁾
メチルメントキシクロシラン (II)	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_{10}\text{H}_{19})\text{Cl}$	76.5/3.5	1.4487	0.9594	-66.2 ⁽²⁵⁾
1,3-ジメチル-1,3-ジメントキシシロキサン (III)	$\left(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OSi}\left(\text{CH}_3\right)_2\right)_2\text{O}$	164.5/2.2	1.4522	0.9262	-64.8 ⁽²⁵⁾
1,3,5-トリメチル-1,5-ジメントキシトリシロキサン (IV)	$\left(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OSi}\left(\text{CH}_3\right)_2\right)_2\text{SiCH}_3$	185~190/2.0	1.4454	0.9495	-53.1 ⁽²⁵⁾
メチルボルネオキシクロシラン (V)	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_{10}\text{H}_{17})\text{Cl}$	84.0/6.0	1.4605	1.0060	+7.3 ⁽²⁸⁾
メチルボルネオキシシラン (VI)	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_{10}\text{H}_{17})_2$	162.0/4.5	1.4760	0.9704	+16.5 ⁽²⁸⁾
1,3-ジメチル-1,3-ジボルネオキシシロキサン (VII)	$\left(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OSi}\left(\text{CH}_3\right)_2\right)_2\text{O}$	174.0/4.0	1.4664	0.9796	+11.2 ⁽²⁸⁾
ジメチルメントキシシラン (VIII)	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_{10}\text{H}_{19})_2$	157~158/2.5 (195~200/2)	1.4579 (1.4590)*	0.9110 (0.9183)**	-70.2 ⁽³²⁾
ジメチルメントキシクロシラン (IX)	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_{10}\text{H}_{19})\text{Cl}$	95.5~96.0/4.0	1.4488	0.9517	-62.1 ⁽³²⁾

* n_D^{20} ** d_{30}^{20}

色のやや粘り油で旋光性を有しており、比旋光度はメントキシ化合物では原料アルコールより大きく、ボルネオキシ化合物では逆に原料アルコールより小さくなっている。空気中での加水分解のし易さは、メントキシ系では通常の低級アルコールエステルとほぼ同程度であるが、ボルネオキシ系ではかなり早く加水分解が起こりボルネオールを析出する。模型を組んでみると、ボルネオキシシランではシリル基と環水素の相互作用のためにボルネオールに比してかなり強く環にひずみがかかっていることが認められる。この環のひずみがボルネオキシ系化合物の耐加水分解性を著しく弱めている原因と考えられる。またボルネオキシ系では分子屈折が計算値よりやや大きくでているが、これもひずみのあらわれかも知れない。本実験で得たⅢを希水酸化ナトリウムで加水分解して得た回収メントールの比旋光度は原料メントールでの値の95%以上を保持しており、本実験条件でのアルコキシ化、および縮合の過程で、ほとんどラセミ化していないことが確認された。しかし、250 $^{\circ}\text{C}$ 以上での交換平衡化反応では、塩酸ピリジンの存在で若干のラセミ化が起こるようである。

メチルジクロシランに直接メントールを添加して加熱反応させた場合には、脱塩化水素剤の存在下に溶液中で反応させた場合とは、幾分模様を異にする。モル比1:1で反応させても主生成物は1,3-ジメチル-1,3-ジメントキシシロキサン(Ⅲ)および塩化メントールとメンテンを主とする低沸点留分であって、液相法の場合の主生成物であったメントキシシラン類Ⅱ、Ⅰは少なく、しかもかなりの量の高級シロキサン部分と未反応クロシランとが共存する。さらに興味あることは、未反応アルコールやクロシランがなくなるまで十分反応させた場合には、添加メントールの大部分は、メントール、メンテン、塩化メントールに変わり、蒸留可

能なメントキシシラン、シロキサン該当留分としてはほとんど得られなかった。この時ケイ素成分は大部分シロキサンゲルとして釜残部に残るが、ごく低沸点部分にもケイ素成分が認められることから一部分は環状メチルヒドロシロキサン低量体として留出しているものと考えられる。メントール、メンテン、塩化メントールの生成していることは、赤外吸収スペクトル、ガスクロマトグラフの結果をそれぞれ別に作った標品と比較して確認された。

ハロゲンシランとアルコールの反応でハロゲン化アルキルの生

成を確認した例は比較的少ないが知られてはいる。Gerrardら¹⁵⁾は*t*-ブチルアルコール、あるいは α -位にフェニル置換したアルコールでは、ハロゲン化アルキルの生成とクロシランがシロキサン鎖となる反応を確認している。またハロゲン化アルキルの生成は確認されていないが、ハロゲンシランとアルコールの直接反応でシロキサン化合物の生成を認めている例¹⁶⁾も幾つかある。このように塩化メントールの生成については類似の反応が認められるが、オレフィンの生成についてはほとんど報告を見ない。もちろんアルコールをシリカ上で脱水する反応や、アルコキシシランの熱分解¹⁷⁾でオレフィンを得る方法は知られているが、これは少なくとも200 $^{\circ}\text{C}$ 以上の加熱を要し、本

例のように100 $^{\circ}\text{C}$ 程度までの温度で進むのは珍しい例といわねばならない。この反応は複雑な縮合過程をとっているものと思われるが、それについて考えてみると、第一段の反応はクロシランのモノアルコキシ化であり、反応(11)により反応混合物中にし

だいに蓄積する塩化水素が、一方で、アルコキシ化の逆反応を進め、特にジアルコキシ体の生成を妨げる。他方塩化水素はクロシ

シランと共同して塩化メントールを作ると考えられる。(13)の反応はメントールと塩化水素だけでは起こらず、単にオキソニウム塩と考えられる錯合体を作るのみであるが、大量のクロシランの共存下ではクロシランが強力な脱水剤であること、また、クロシランが弱いルイス酸として作用する場合があります、触媒効果を持つと考えられること、などの理由で(13)が進行するものと思われる。生成した水は直ちにクロシランの縮合に使われ、中間段階でのジシロキサン、トリシロキサンの生成は次の(14)、(15)の反応により説明される。

- 15) W. Gerrard, K. D. Kilburn, *J. Chem. Soc.*, 1956, 1536; W. Gerrard, A. H. Woodhead *J. Chem. Soc.*, 1951, 519.
- 16) C. Tamborski, H. W. Post, *J. Org. Chem.*, 17, 1400 (1952); B. Smith, by Eaborn, "Organosilicon Compounds", p. 289, 文献 3.
- 17) Magic Chef, Inc. U. S. P. 2,633,408 (1953), *Chem. Zentr.*, 1954, 4262; B. N. Dolgov, Yu. N. Volnov, *Zhur. Obshch. Khim.*, 1, 330 (1931), *Chem. Abst.*, 26, 2168 (1932).

いったん Si-O-Si 鎖ができてくると、ハロゲンシランのルイス酸の性格は一層強まるものと考えられる。シリカ自体はかなり強い固体酸としての挙動を示すし、他にも AlCl_3 より $\text{Cl}_2\text{AlO}-\text{AlCl}_2$ の方がより強いルイス酸である例¹⁸⁾がある。したがって (13) の反応は多量のクロルシランの共存下で自己触媒的に進むだろうと思われる。こうしてハロゲンシロキサン¹⁸⁾のルイス酸の性格がでてくると、それによってさらに次の (16), (17) の反応が促進されるようになる。

これによりケイ素成分はしだいに高分子化すると共に、一方では環状体を生成する。メンテンの生成は中間カルボニウムカチオンからのプロトンの脱離によって説明される。塩化メンチルからのルイス酸触媒による脱塩化水素反応は、いくらかあるかも知れないが、メントールの直接脱水による寄与はほとんどなからう。

メンタンの生成は明らかに反応 (18) によるものである。

実際少量の塩化アルミニウムを触媒としてメチルヒドロポリシロキサンと塩化メンチルの反応でメンタンを得ることができる。

事実、この種の反応はルイス酸、特に塩化アルミニウムで促進されることはよく知られており、このことは逆に従来あまり考えられていなかったクロルシロキサンにルイス酸の性格のあることを支持するものといえる。ただ問題になるのは、ルイス酸の性格の発現に、多量の塩化水素の共存が必要かどうかという点であるが、現在のところそれを判断するのは困難である。おそらく、塩化水素の存在よりも、クロルシランの濃度が大きな因子になっているのではなからうかと考えている。メチルジクロルシランとメントールの直接反応をヘキサン溶媒中で行なうと、塩化メンチル等は生成せず、クロルメントキシシラン (II) のかたちで得られる。ヘキサン溶媒の使用は、系中の塩化水素濃度を低めるとともに、クロルシラン濃度も低下させ、(13) の反応以後を遮断する。

また Gerrard ら¹⁵⁾は反応 (20) の起こることを確かめているが、

本実験ではこの反応の寄与は少ないものと考えている。実際ヘキサン溶媒中での実験では (20) の反応は認められない。その差のできる原因は、Gerrard らの場合には、主張されているような立体障害による効果のほか、第三炭素あるいはベンジル位炭素により生成するカルボニウムイオンが安定化され易く、したがって彼の場合はカルボニウムイオンを経てハロゲン化アルキルへの反応が進みやすくなっていると考えられる。

3 実 験

3・1 試 料

l-メントール, mp 44~44.5°C, $[\alpha]_D^{25} -46.2$ (ベンゼン溶液

$c=6.9$), *d*-ボルネオール, mp 196~201°C, $[\alpha]_D^{25} +20.0$ (ベンゼン溶液 $c=6.2$), いずれも高砂香料 (株) 製品をそのまま使用した。メチルジクロルシラン (bp 41~43°C), ジメチルジクロルシラン (bp 70~72°C) はいずれも信越化学 (株) 製品を使用時新たに蒸留して用いた。ピリジン, アニリン, ベンゼン, ヘキサンは市販品をそれぞれ常法により乾燥蒸留して使用した。

赤外吸収スペクトルは日立分光光度計 EPI S 2 により測定した。

3・2 メチルジメントキシシラン (I) の合成

水銀封カキマゼ機, 滴下漏斗, 温度計, 塩化カルシウム管つき還流冷却器をつけた 300 ml 四つ口フラスコ内を乾燥窒素でおきかえた後, ベンゼン 100 ml, ピリジン 16 g (0.2 mol), *l*-メントール 32 g (0.205 mol) を入れる。メチルジクロルシラン 11 g (0.096 mol) をベンゼン 50 ml に溶かし, 室温で滴下すると僅かに発熱を伴ってピリジン塩酸塩の白色沈殿を生成する。滴下後水浴上に 30 分間加熱還流する。冷後速やかに口別して沈殿物を除き, ベンゼンを留去した後減圧蒸留し, bp 157.0°C/3.5 mmHg, $n_D^{25} 1.4590$, $d_4^{25} 0.9125$, $[\alpha]_D^{25} -72.9$ の留分として 26.3 g を得た。収率 77%。赤外吸収スペクトル 2900 (vs), 2800 (vs), 2150 (s), 1450 (s), 1380 (s), 1360 (s), 1340 (m), 1260 (s), 1230 (m), 1180 (m), 1150 (m), 1100~1040 (broad vs), 1000 (s), 980 (m), 940 (s), 900 (vs), 865 (s), 850 (s), 825 (m), 795 (m), 760 (s) cm^{-1} , 分析値 Si 7.94%, 活性 H 0.282%, M. R. 106.05。CH₃(H)Si(OC₁₀H₁₉)₂ として計算値 Si 7.91%, 活性 H 0.282%, M. R. 105.37。

3・3 メチルメントキシクロルシラン (II) の合成

3・3・1 メチルジクロルシラン 16 g (0.139 mol), ピリジン 10 g (0.126 mol) をベンゼン 100 ml に溶解し, これに *l*-メントール 20 g (0.120 mol) のベンゼン 200 ml 溶液を室温で滴下する。I と同様に処理し, bp 76.5°C/3.5 mmHg, $n_D^{25} 1.4487$, $d_4^{25} 0.9594$, $[\alpha]_D^{25} -66.2$ の留分として 20.5 g 得た。収率 73%。赤外吸収スペクトル 2900 (vs), 2800 (vs), 2150 (s), 1450 (s), 1380 (s), 1360 (s), 1260 (s), 1230 (m), 1100~1040 (broad vs), 1000 (s), 980 (m), 940 (vs), 900 (vs), 865 (vs), 850 (vs), 760 (s) cm^{-1} 。分析値; 加水分解性 Cl 15.30%, 活性 H 0.439%, M. R. 65.52。CH₃(H)Si(OC₁₀H₁₉)Cl として計算値 Cl 15.15%, 活性 H 0.426, M. R. 65.45。

更に II を留去した残体から bp 150~158°C/3.5 mmHg, $n_D^{25} 1.4585$, $[\alpha]_D^{25} -72.5$ の留分 6.0 g が得られこれは定数, 赤外スペクトルから I に一致する。メントールに対する収率 28%。

3・3・2 ヘキサン溶媒中での直接反応 メチルジクロルシラン 10 g (0.087 mol) をヘキサン 40 ml に溶解し, これに *l*-メントール 13.5 g (0.087 mol) のヘキサン 60 ml 溶液を 13~15°C で滴下反応させる。30 分間加熱還流した後ヘキサンを留去し, 減圧蒸留して, bp 115°C/20~21 mmHg, $n_D^{25} 1.4490$, 活性 H 0.424%, $[\alpha]_D^{19} -64.0$ の留分として 15.5 g 得た。定数および赤外スペクトルは 3・3・1 記載の II と一致する。収率 75%。蒸留残液から更に bp 155~162°C/3 mmHg, $n_D^{25} 1.4567$, 活性 H 0.326%, $[\alpha]_D^{19} -71.0$ の留分 2.8 g が得られたが, 赤外スペクトルと併せ考えると I に II が混在しているものと推定される。

18) G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 4815 (1959).

3・4 1,3-ジメチル-1,3-ジメントキシジシロキサン (III) の合成

ベンゼン 50 ml 中にピリジン 3.4 g (0.043 mol), NaHCO_3 5 g (0.06 mol) を分散させ、かきまぜながら、II 20 g (0.085 mol) のベンゼン 100 ml 溶液を室温で滴下する。室温かきまぜのみで上澄液中に塩素の含有が認められなくなる。沈殿物を別別、溶媒除去後減圧蒸留により、bp 164.5°C/2.2 mmHg, n_D^{25} 1.4522, d_4^{25} 0.9262, $[\alpha]_D^{25}$ -64.8 の留分として 15 g を得た。収率 85%。赤外スペクトル 2900 (vs), 2800 (vs), 2150 (vs), 1450 (s), 1380 (s), 1365 (s), 1345 (m), 1260 (vs), 1235 (m), 1180 (s), 1120~1030 (broad vs), 1000 (s), 980 (m), 940 (vs), 910~850 (broad vs), 820 (m), 795 (m), 760 (vs) cm^{-1} 。分析値 Si 13.12%, 活性 H 0.489%, M.R. 120.65。[$\text{CH}_3(\text{H}) \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O})\text{Si}$] $_2\text{O}$ として計算値 Si 13.52%, 活性 H 0.487%, M.R. 118.93。

またここで得られた III の少量を希水酸化ナトリウム水溶液と、分液漏斗中で振りまぜ加水分解した後、エーテルで抽出しエーテル層よりメントール (bp 82~84°C/6 mmHg) 留分を得た。このものの mp 44~44.5°C で、原料 I-メントールと混融しても融点の変動がなかった。比旋光度は $[\alpha]_D^{27}$ -42.8 (ベンゼン中 $c=4.8$) で、同条件で測定した原料 I-メントールの $[\alpha]_D^{27}$ -44.8 に比べ、若干の減少が認められた。

3・5 メチルジメントキシシラン (I) とメチルジクロルシランの平衡化反応

窒素で置換した硬質ガラスアンブルに I 30 g (0.085 mol), メチルジクロルシラン 4.4 g (0.038 mol), ピリジン塩酸塩 (ベンゼン中、ピリジンと塩化水素とから合成) 1 g を封入し、200°C に保った電気炉中で 24 時間静置反応させた。生成物を分留したところ、留分 1 として bp 75~85°C/3.5 mmHg, n_D^{25} 1.4500, 加水分解性 Cl 14.9%, 活性 H 0.407% のもの 13 g を、留分 2 として bp 157~160°C/3.5 mmHg, n_D^{25} 1.4563, 活性 H 0.300% のもの 17 g を得た。赤外スペクトルおよび上記定数、分析値から留分 1 は II と一致し、留分 2 は I と一致する。交換反応収率 73%。ここで回収された I を再蒸留しその比旋光度を測定したところ、 $[\alpha]_D^{27}$ -77.3 で原料の I ($[\alpha]_D^{27}$ -72.9) よりも増大していた。

同様の反応を無触媒で I 13.5 g (0.038 mol) とメチルジクロルシラン 4.6 g (0.04 mol) とで行なったところ、13 g の II が得られた。交換反応収率 72%。

3・6 1,3,5-トリメチル-1,5-ジメントキシトリシロキサン (IV) の合成

III 21 g (0.051 mol) とメチルジクロルシラン 6.9 g (0.06 mol) を封管中で 200°C, 20 時間反応させ、生成物を分留したところ、留分 1 として bp 80~100°C/3.5 mmHg, n_D^{25} 1.4501, 加水分解性 Cl 14.5% のもの 18 g と、留分 2 として bp 120~180°C/3.5 mmHg, 加水分解性 Cl 8.1%, n_D^{25} 1.4538 のもの 6.5 g が得られた。定数、分析値からみて、留分 1 は主成分が II であり、留分 2 は未反応の III と、1,3-ジメチル-1-メントキシ-3-クロルジシロキサンとの混合物と推定される。

ベンゼン 50 ml 中にピリジン 3.6 g (0.045 mol), NaHCO_3 3.4 g (0.041 mol) を分散させておき、これに上の反応で得た留分 1 および 2 を合せた 24 g (全塩素含量 0.09 グラム原子) のベ

ンゼン 100 ml 溶液を室温で滴下し、クロルシランの縮合反応を行なった。沈殿物別別分留の結果、留分 1 として bp 180~190°C/4 mmHg, n_D^{25} 1.4525, 活性 H 0.464% のもの 9 g, 留分 2 として bp 200~240°C/3.5 mmHg, n_D^{25} 1.4452, 活性 H 0.660% のもの 8 g を得た。留分 1 は III に一致する。留分 2 を再蒸留して bp 185~190°C/2 mmHg, n_D^{25} 1.4454, d_4^{25} 0.9495, $[\alpha]_D^{25}$ -53.1 の留分 4 g を得た。赤外スペクトル 2900 (vs), 2800 (vs), 2150 (vs), 1450 (s), 1380 (s), 1360 (s), 1350 (m), 1260 (vs), 1180 (m), 1120~1030 (broad vs), 1000 (s), 980 (m), 940~850 (broad vs), 770 (s) cm^{-1} 。分析値 Si 18.1%, 活性 H 0.650%, M.R. 132.94。[$\text{CH}_3(\text{H})(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O})\text{SiO}$] $_2\text{Si}(\text{H})\text{CH}_3$ として、計算値 Si 17.7%, 活性 H 0.638%, M.R. 132.49。

3・7 d-ボルネオールとメチルジクロルシランの反応

メチルジクロルシラン 63 g (0.55 mol), ピリジン 40 g (0.51 mol) をベンゼン 400 ml に溶解し、これに d-ボルネオール 77 g (0.5 mol) のベンゼン 800 ml 溶液を室温で滴下する。I と同様に処理し、分留して bp 84~90°C/6.5 mmHg の留分としてメチルボルネオキシクロルシラン (V) 77 g, 粗収率 66%, および bp 164~168°C/6.5 mmHg の留分として、メチルジボルネオキシシラン (VI) 25 g, 粗収率 d-ボルネオールに対して 28.5% をそれぞれ得た。

V の再蒸留留分 bp 84.0°C/6.0 mmHg のものは n_D^{25} 1.4605, d_4^{25} 1.0060, $[\alpha]_D^{28}$ +7.3, 赤外スペクトル 2900 (vs), 2800 (vs), 2160 (s), 1470 (m), 1450 (s), 1385 (s), 1365 (s), 1310 (m), 1260 (s), 1235 (m), 1160 (m), 1140 (m), 1110 (s), 1090~1070 (broad vs), 1040 (s), 1030 (s), 1000 (s), 980 (m), 950~910 (broad s), 880~850 (broad s), 760 (s) cm^{-1} 。分析値加水分解性 Cl 15.10%, 活性 H 0.431%, M.R. 63.34。[$\text{CH}_3(\text{H})\text{Si}(\text{OC}_{10}\text{H}_{17})\text{Cl}$] として計算値 Cl 15.25%, 活性 H 0.433%, M.R. 62.51。

VI の再蒸留留分 bp 162°C/4.5 mmHg のものは n_D^{25} 1.4760, d_4^{25} 0.9704, $[\alpha]_D^{28}$ +16.5, 赤外スペクトル 2900 (vs), 2800 (vs), 2150 (s), 1470 (m), 1450 (s), 1385 (s), 1365 (s), 1310 (m), 1260 (s), 1235 (s), 1160 (s), 1140 (m), 1120~1060 (broad vs), 1040 (s), 1030 (s), 1000 (s), 980 (m), 950~860 (broad vs), 760 (s) cm^{-1} 。分析値 Si 8.2%, 活性 H 0.287%, M.R. 101.75。[$\text{CH}_3(\text{H})\text{Si}(\text{OC}_{10}\text{H}_{17})_2$] として計算値 Si 8.0%, 活性 H 0.288%, M.R. 100.90。

3・8 1,3-ジメチル-1,3-ジボルネオキシジシロキサン (VII) の合成

ベンゼン 80 ml 中にピリジン 6.5 g (0.08 mol), NaHCO_3 7.0 g (0.083 mol) を分散させ、V 35 g (0.15 mol) のベンゼン 150 ml 溶液を室温で滴下し反応させた。bp 174.0°C/4 mmHg, n_D^{25} 1.4664, d_4^{25} 0.9796, $[\alpha]_D^{28}$ +11.2 の留分として 15 g 得た。収率 49%。赤外スペクトル 2900 (vs), 2800 (vs), 2150 (vs), 1470 (m), 1450 (s), 1385 (s), 1365 (s), 1310 (m), 1260 (vs), 1235 (m), 1160 (m), 1120~1030 (broad vs), 995 (s), 970 (m), 950~850 (broad vs), 760 (vs) cm^{-1} 。分析値 Si 13.3%, 活性 H 0.498%, M.R. 115.97。[$\text{CH}_3(\text{H})(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O})\text{Si}$] $_2\text{O}$ として計算値 Si 13.7%, 活性 H 0.491%, M.R. 114.54。なおこの実験で前留分としてかなりの量のボルネオールが得られており、処理中に加水分解が起こったものと思われる。

3・9 ジメチルジメントキシシラン (VIII) の合成

l-メントール 50.0 g (0.32 mol), アニリン 32 g (0.345 mol), ベンゼン 160 ml をまぜ、ジメチルジクロルシラン 19.3 ml (0.16 mol) のベンゼン 40 ml 溶液を室温で滴下し反応させた。1 時間加熱還流し、冷後口過した。ベンゼン留去後、減圧蒸留すれば、bp 80~100°C/6 mmHg で留出するメントール回収部分 7.8 g が得られた後、168~170°C/6 mmHg の粗留分として 50.9 g が得られた。収率 86.9%。再留したものは bp 157~158°C/2.5 mmHg, n_D^{25} 1.4579, d_4^{25} 0.9110, $[\alpha]_D^{25}$ -70.2 (文献値⁵⁾ bp 195~200°C/2 mmHg, n_D^{20} 1.4590, d_{30}^{20} 0.9183, 赤外スペクトル 2870 (vs), 2820 (s), 1442 (m), 1400 (w), 1374 (m), 1360 (m), 1338 (w), 1252 (s), 1230 (w), 1172 (m), 1140 (m), 1103~1090 (broad s), 1076 (vs), 1064 (vs), 1046 (s), 992 (m), 972 (vw), 960 (w), 928 (m), 882 (s), 865 (sh), 831 (s), 800 (sh), 792 (s), 764 (sh) cm^{-1} 。分析値 Si 7.56%, M. R. 109.99. $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_{10}\text{H}_{19})_2$ として計算値 Si 7.62%, M. R. 110.20。

3・10 ジメチルジメントキシシラン (VIII) とジメチルジクロルシランの反応

3・10・1 無触媒の場合 VIII 18.4 g (0.05 mol), ジメチルジクロルシラン 3.1 ml (0.033 mol) を硬質ガラス封管につめ、150°C 1 時間、200°C 24 時間加熱反応させた。生成物は僅かに混濁した淡褐色液になる。減圧蒸留すれば、クロルシラン臭を持つ留分 1 として、bp 92~97°C/3 mmHg, $n_D^{32.2}$ 1.4460 のもの 12.1 g および留分 2 として、bp 165~168°C/3 mmHg, $n_D^{32.2}$ 1.4552, $[\alpha]_D^{31.5}$ -69.4 のもの 10.0 g が得られた。蒸留残 0.2 g, 蒸留損失約 0.5 g であり、縮合物と考えられるものは認められず交換平衡化反応のみが起こっている。留分 2 はハロゲンを含まず、物理定数および赤外吸収スペクトルから原料 VIII と一致する。VIII 回収率 54.3%。留分 1 はジメチルメントキシクロルシラン (IX) で、再留すれば bp 95.5~96.0°C/4 mmHg, n_D^{25} 1.4488, d_4^{25} 0.9517, $[\alpha]_D^{31.5}$ -62.1 の値が得られる。交換反応としての粗収率 73.7%。赤外スペクトル 2870~2860 (vs), 2780 (s), 1440 (m), 1390 (m), 1372 (m), 1360 (m), 1335 (m), 1315 (w), 1290 (w), 1255 (m), 1230 (m), 1170 (m), 1140 (m), 1090 (s), 1076 (s), 1062 (s), 1042 (s), 992 (m), 972 (m) 958 (m), 928 (m), 880 (s), 832 (m), 818 (s), 792 (s), 770 (w.sh), 670 (w.sh) 650 (m) cm^{-1} 。分析値加水分解性 Cl 14.30%, Si 11.34%, M. R. 70.00. $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_{10}\text{H}_{19})\text{Cl}$ として計算値 Cl 14.24%, Si 11.28%, M. R. 69.24。

3・10・2 塩酸ピリジン触媒の場合 VIII 25.2 g (0.068 mol) ジメチルジクロルシラン 4.2 ml (0.035 mol), 塩酸ピリジン 1.0 g を封管につめ、150°C 1 時間、200°C 24 時間加熱反応させた。内容物を蒸留フラスコに移し、反応管内を少量のベンゼンで洗って合した後蒸留して次の留分を得た。

留分 1 bp 40~45°C/3 mmHg を主として ~70°C/3 mmHg まで 0.4 g, n_D^{32} 1.4476

留分 2 bp 70~120°C (主として 85~95°C)/2.5 mmHg 9.4 g, d 0.92, n_D^{32} 1.4474, $[\alpha]_D^{31.5}$ -50.4

留分 3 bp 160~165°C/2.5 mmHg, 15.9 g, d 0.90, n_D^{32} 1.4525, $[\alpha]_D^{31.5}$ -65.2

トラップ部分 0.8 g, $n_D^{32.5}$ 1.4546, $[\alpha]_D^{31.5}$ +24.5, 釜残量

1.2 g, 定数および赤外吸収から、留分 2 は IX に、留分 3 は VIII に一致する。交換反応収率 55.2%, VIII 回収率 63.2% (交換反応分を除けば 87%), トラップ部分の赤外スペクトルはベンゼンおよびメンテンの存在を示す。また、希アルカリで洗った後も Beilstein test + である。留分 1 の赤外スペクトルは IX とかなりよく一致する。これらの結果からトラップ部分は主にメンテン、ベンゼン混合物で、少量の塩化メンチルを含むもの、留分 1 は IX と塩化メンチルよりなるものと推定される。釜残量をすべてトリシロキサン化合物として計算すれば VIII の縮合反応量は 6.7% である。

3・11 メチルメントキシクロルシラン (II) と CuO の反応

CuO 25 g をベンゼン 60 ml 中に懸濁させ、II 35 g のベンゼン 50 ml 溶液を室温で滴下した。発熱はなく、浴温度を 80°C まで上昇すると塩化水素の発生が激しく、液は黒色から赤紫色に変化した。冷後 7 mm 厚みのアスベストで口過したが母液の着色は変らなかった。ベンゼン留去後、減圧蒸留によって bp 40~50°C/3 mmHg で約 17 g 得た。このものは $[\alpha]_D^{22}$ -17.0 で赤外スペクトルより Si 成分 (Si-H 2150 cm^{-1} , Si-CH₃ 1260 cm^{-1}) を含まず、1205, 922, 870, 768, 728 cm^{-1} に塩化メンチルの吸収、1100 cm^{-1} に恐らくエーテル結合に基づくと思われるブロードな吸収がみられ、Beilstein test も + で塩化メンチルを主とするものと考えられる。釜残 7 g は赤外スペクトルより、メンチルグループの吸収が微弱で、Si-H, Si-CH₃, Si-O (1100~900 cm^{-1}) の吸収が強く縮合によるシロキサン化合物と推定される。反応としては、CuO によるクロルシランのシロキサン化、Si-H による CuO の還元、生成した CuCl₂ の共同作用での塩化メンチル、メンテンの生成反応が、輻輳して起ったものと考えられる。

3・12 *l*-メントールとメチルジクロルシランの直接反応

3・12・1 メチルジクロルシラン 56 g (0.49 mol) をフラスコに入れ、室温で振りまぜ乍ら *l*-メントール 75 g (0.48 mol) を 40 分間にわたり、投入して反応させた。初めはメントールが良く溶解し、塩化水素の発生が著しいが、メントールの量を増すにしたがって溶解が困難になり、最終には泥状となる。添加後水浴上にて少しく温め、直ちに蒸留フラスコに移し、分留して次の各留分を得た。

(1) bp ~室温/200 mmHg,	6.5 g
(2) bp 110~120°C/150 mmHg,	17 g
(3) bp 123~135°C/145 mmHg,	23 g
(4) bp 140~150°C/140 mmHg,	13.5 g
(5) bp 70~100°C/4 mmHg,	6.0 g
(6) bp 180~190°C/4 mmHg,	14.2 g
(7) bp 200~210°C/4 mmHg,	16.5 g
(8) 残 留 物	3 g

留分 (1) はクロルシラン臭強く、活性水素を有し、水でケイ酸ゲルとなることから原料メチルジクロルシラン、留分 (2), (3) はいずれもケイ素成分 (SiH, SiCH₃, SiO) を含んでおり、これらを合せて、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗って、エーテル抽出し、エーテル層を分留して bp 62~64°C/20 mmHg, n_D^{25} 1.4510, $[\alpha]_D^{21}$ -1.1, および bp 90~94°C/20 mmHg, n_D^{25} 1.4572, $[\alpha]_D^{21}$ -15.4 の 2 留分に分けられた。いずれも 1 回の洗浄ではケイ素成分を十分除くことはできなかった。これら 2 留分は、赤外スペクトルからメンテン (805 cm^{-1}), 塩化メンチル (730, 770 cm^{-1}) の混合物と考えられ、アルカリで十分洗浄したもののガスクロマ

トグラムは別に合成したメンテン、塩化メンチルと同一の保持時間を示した。留分(4)は、クロルシラン臭強く、活性Hを有し、沸点からIIを主にするものと考えられる。留分(5)は、0°C近く温度を下げると白色結晶を生じ、塩素を全く含有せず、赤外スペクトルと合せてメントールと思われる。留分(6)は、活性H 0.483%, $[\alpha]_D^{25} -56.5$, 塩素含有せず、沸点とも合せてIIIと同定される。留分(7)は、活性H 0.562%で、この分析値はシロキサン単位として2.5に相当し、IIIとIVの混合物と推定される。

3・12・2 メチルジクロルシラン 17.6 g (0.153 mol) 中に、*l*-メントール 23 g (0.148 mol) を室温でかきまぜながら 20 分間にわたり投下した。塩化水素の発生激しく液の温度は低下し 12~8°C となった。生成物は、無色透明粘稠液でこれを油浴上で 90°C, 30 分間加熱した後分留し、留分1として bp 67°C/23 mmHg ~ 93°C/16 mmHg, 17.3 g, 留分2として bp 100~115°C/5.2 mmHg, 6.5 g, 残留物シロキサンゲル 4.5 g, 未反応メチルジクロルシラン約 0.5 g を得た。留分1は赤外スペクトルより、炭化水素成分とケイ素成分であり、これを 5% 水酸化ナトリウム水溶液 50 ml と室温でかきまぜ、洗浄および蒸留を2回くり返して混入するケイ素成分を除き、留分 1-a bp 65~67°C/29 mmHg, $n_D^{25} 1.4396$, $d_4^{25} 0.7994$, $[\alpha]_D^{10} +0.94$, ICl による二重結合 0.3 個/分子 ($C_{10}H_{20}$) のもの 6.2 g, および留分 1-b bp 96~97°C/29 mmHg, $n_D^{25} 1.4605$, $[\alpha]_D^{10} -39.4$ のもの 3.5 g を得た。赤外スペクトルおよびガスクロマトグラフの結果より 1-a はメンタンを主とし、他にメンテンを含んでいることがわかる(ガスクロマトグラフィーからメンタン 74%, メンテン 26%, ICl 吸収量からメンテン 30%)。また 1-b は定数および赤外スペクトルから塩化メンチルと同定される。留分2を再留したところ 2-a bp 35~36°C/3.5 mmHg, $n_D^{25} 1.4452$ 1.7 g, 2-b bp 63~65°C/3.5 mmHg, $n_D^{25} 1.4498$ 1.0 g, 2-c bp 150~165°C/3.5 mmHg, $n_D^{25} 1.4401$ 2.2 g, 残分 $n_D^{25} 1.4400$ 1 g に分けられた。留分 2-a, 2-b は留分1とはほぼ同じものと思われる。留分 2-c および残分は屈折率が小さいこと、赤外スペクトルでメンチル基の吸収が弱くなっていることから、かなりのシロキサン $[CH_3(H)SiO]_n$, ($n=6\sim 10$ 程度)を含むものと思われる。また粗蒸留において得られたシロキサンゲルは、加水分解性塩素 6.75%, 活性 H 0.762% の値を示した。

3・13 同定用試料の調整

3・13・1 塩化メンチル Smith ら¹⁹⁾の方法に準じた。濃塩酸 10 ml, 塩化亜鉛 10 g (0.074 mol) に氷冷しながら *l*-メントー

19) J. G. Smith, G. F. Wright, *J. Org. Chem.*, 17, 1116 (1952).

ル 10 g (0.064 mol) を加える。室温にて塩化水素を通じて飽和させながら3時間放置した後、さらに 80~90°C に1時間加熱する。冷後 *n*-ヘキサンで抽出し、抽出液は硫酸で洗浄後水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥して蒸留する。bp 105°C/26 mmHg, 収量 9.9 g, 収率 89%, $n_D^{25} 1.4610$, $[\alpha]_D^{15} -34.35$ (文献値¹⁹⁾ bp 101~101.5°C/21 mmHg, $n_D^{20} 1.4637$, $d_4^{20} 0.936$, $[\alpha]_D^{20} -45.0$, DC 550, PEG 6000/C 22 でのガスクロマトグラフ(カラム温度 100~160°C, 試料注入口温度 140~200°C)では常に分解して、メンテンの副成を伴うため、塩化メンチル中のメンテンを定量することはできなかった。

3・13・2 *p*-メンテン-3 メントール 10 g を硫酸水素カリウム上で脱水した。bp 72°C/26 mmHg, 収量 5.3 g, 収率 60%, $n_D^{25} 1.4510$, $d_4^{25} 0.8103$, $[\alpha]_D^{15} +29.31$ (文献値²⁰⁾ bp 167~168°C, $d_{20}^{20} 0.814$, $[\alpha]_D +26.4$, DC 550, PEG 6000 によるガスクロマトグラフの結果より *p*-メンテン-3.88%, *p*-メンテン-2 (*cis*, *trans*) 12% と推定される。

3・13・3 *p*-メンタン 塩化メンチル 9.0 g (0.052 mol), $[CH_3(H)SiO]_n$ (UCC 社 L-31 oil), 4.0 g (0.067 mol) をヘキサン 30 ml に溶解する。無水塩化アルミニウム 0.2 g を加えると直ちに発熱して反応を開始する。冷後氷冷しながら、濃水酸化ナトリウム水溶液を滴下して分解し、生成したシロキサンゲルは口過しヘキサンで洗う。口液と洗液を合せて油層を分け取り、水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥して、蒸留する。bp 67~70°C/30 mmHg, 収量 3.5 g, 収率 48%, $n_D^{25} 1.4353$, $d_4^{25} 0.7900$ (文献値²¹⁾ bp 62.7°C/20 mmHg, $n_D^{20} 1.4393$, $d_4^{20} 0.793$)。生成物はハロゲン、二重結合を含まない。PEG 6000 を用いたガスクロマトグラフの結果より *cis* 体 67%, *trans* 体 33% と推算された。

3・14 *l*-メントールと塩化水素の反応の試み

メントール 10 g をヘキサン 120 ml にとかし、塩化水素ガスを通じて飽和させる。一夜放置後塩化水素ガスを通じながら 1.5 時間還流加熱した後蒸留したところ、bp 114°C/24.5 mmHg で留出するメントール回収分 9.7 g を得た。

また無溶媒でメントール 10 g 上に塩化水素を通じると、均一な液状物となる。これを塩化水素気流中で、浴温 100°C に3時間加熱後蒸留したところ 9.3 g のメントール回収分を得た。メンテンもしくは塩化メンチルに該当する部分は認められなかった。

テルペンアルコールの寄贈をうけた高砂香料(株)の御好意に感謝する。また本研究費の一部は文部省科学研究費(昭和39年度)によった。

20) F. A. Sieker, E. Kremer, *Am. Chem. J.*, 14, 291(1892).

21) 日本化学会, “化学便覧”.