Fig.1 Dependence of the reciprocal of the quantum yield for the formation of [2] on the reciprocal of 2,3-dimethyl-2-butene concentration

Slope=0.44 mol/l, Intercept=27.5

ここで, Pはビルボアミド, Aは 2,3-ジメチル-2-ブテン, Qは消光剤(ナフタレン), $[P \cdots A]$ はエキサイプレックスである。

$k_2 \gg k_3$ と仮定し, 定常状態取り扱いを行なうと(9), (10)式が得られる。

$$\frac{1}{\phi_0} = \left(1 + \frac{k_7}{k_6}\right) + \left(1 + \frac{k_7}{k_6}\right) \frac{k_4}{k_5[A]} \quad (9)$$

$$\frac{\phi_0}{\phi} = 1 + \frac{k_8[Q]}{k_4 + k_5[A]} = 1 + k_q \tau [Q] \quad (10)$$

ここで, ϕ_0 は消光剤が存在しない場合の[2]生成の量子収率であり, ϕ は消光剤存在下での[2]生成の量子収率である。

図1から, 2,3-ジメチル-2-ブテン無限濃度での究極量子収率として0.036の値が得られた。図1の切片27.5から k_7/k_6 の値は26.5になる。また勾配0.44 mol/lと k_7/k_6 の値から k_5/k_4 は62.5になる。また, 式(10)と組み合わせると, $k_8/k_5=12$, $k_8/k_4=751$ の値が得られる。

以上, ビルボアミドの 2,3-ジメチル-2-ブテンへの光付加では, 変化率の低いところでは不飽和エーテル[2]が主生成物として得られ, これは三重項状態からの生成物であることが知られた。ピアセチル, ビルビン酸メチルの 2,3-ジメチル-2-ブテンへの光付加の場合と同様に, この系でもオキセタンは得られないことが判明した。他方, N,N-ジメチルビルボアミドの 2,3-ジメチル-2-ブテンへの光付加も試みたが, この場合には光付加は起こらず, 環化生成物と溶媒(メタノールまたはエタノール)との付加物が主生成物になることがわかった。この反応についてはあら

ためて報告したい。

3 実験

3.1 試料

ビルボアミドは, 市販ラクタアミドの過マンガン酸カリウム酸化により合成した。mp 124~125°C; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 355 nm (ϵ 22.0)。2,3-ジメチル-2-ブテンは, 無水エーテル中, イソプロピルマグネシウム=プロミドとアセトンとの反応で得た 2,3-ジメチル-2-ブタノールの脱水によって調製した⁶⁾。

3.2 ビルボアミドと 2,3-ジメチル-2-ブテンの光反応

ビルボアミド (3.3 g) と 2,3-ジメチル-2-ブテン (7 g) のエタノール溶液をドーナツ型バイレックス製容器に入れ, 溶存酸素を窒素ガスで置換したのち, 40 時間高圧水銀灯 (300 W HALOS 光化学反応装置 PIH-300) からの紫外線を照射するとほとんど完全に反応が起こった。照射物の PEG-6000 カラム 150°C でのガスクロマトグラフィーにより生成物 [1]~[3] が面積比で 4:71:25 の割合で得られた。このガスクロマトグラフィー条件では [4] は現われなかった。照射後低沸点留分を留去すると生成物 4 g が得られた。この生成物にベンゼンを加えるとベンゼン不溶物として [4] が 1.6 g 得られた。[1]~[3] の単離はシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって行なった。

2-ヒドロキシ-2,3,3,4-テトラメチル-4-ペンテンアミド [1]: mp 92~93°C (ヘキサンから再結晶)。

NMR (CDCl_3) δ (ppm): 1.25 (6 H, s), 1.42 (3 H, s), 1.85 (3 H, s), 2.84 (1 H, s), 4.88~5.00 (2 H, m), 5.64 (1 H, s), 6.45 (1 H, s)

IR (CHCl_3) (cm^{-1}): 3540, 3420, 3000, 1690

MS (m/e): 171 (M^+), 89, 69, 55, 43, 41

分析値 C 62.68%, H 10.02%, N 8.01%

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}_2$ としての

計算値 C 63.13%, H 10.00%, N 8.18%

2-(1,1,2-トリメチル-2-プロペニルオキシ)プロパンアミド [2]: mp 88.5~89.5°C (ヘキサンから再結晶)。

NMR (CCl_4) δ (ppm): 1.30 (3 H, d, $J=7$ Hz), 1.34 (6 H, s), 1.80 (3 H, s), 3.74 (1 H, q, $J=7$ Hz), 4.94~5.00 (2 H, m), 6.44 (1 H, s), 7.66 (1 H, s)

IR (CHCl_3) (cm^{-1}): 3490, 3410, 2990, 1680, 1090

MS (m/e): 171 (M^+), 127, 84, 83, 72, 67, 55

分析値 C 63.02%, H 10.06%, N 8.19%

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}_2$ としての

計算値 C 63.13%, H 10.00%, N 8.18%

2-ヒドロキシ-2,4,5-トリメチル-4-ヘキセンアミド [3]: mp 99~100°C (クロロホルムから再結晶)。

NMR (CDCl_3) δ (ppm): 1.40 (3 H, s), 1.70 (9 H, s), 2.56~2.60 (2 H, m), 2.74 (1 H, s), 6.22 (1 H, s), 6.66 (1 H, s)

IR (CHCl_3) (cm^{-1}): 3530, 3490, 3410, 3000, 1680

MS (m/e): 171 (M^+), 153, 139, 89, 84, 83, 69, 55

分析値 C 62.87%, H 10.00%, N 8.19%

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}_2$ としての

計算値 C 63.13%, H 10.00%, N 8.18%

6) I. Shurman, C.E. Boord, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 4930 (1933).

2,3-ジカルバモイル-2,3-ブタンジオール〔4〕: mp 223~225 °C (メタノールから再結晶)。

IR (KBr) (cm^{-1}): 3420, 3200, 1680

MS (m/e): 176 (M^+), 132, 89, 87, 72, 71, 44, 43

分析値 C% 41.23%, H 7.04%, N 15.69%

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ としての

計算値 C% 40.90%, H 6.87%, N 15.90%

3.3 量子収率測定および消光実験

ピルボアミド 0.08 mol/l と種々の濃度の 2,3-ジメチル-2-ブテンのメタノール溶液 4 ml を外径 10 mm のパイレックス管に入れ、減圧下で脱気後シールし、メリーゴーラウンド装置で光照射

した。照射後、内部標準 (ベンゾフェノン) のメタノール溶液を加え、ガスクロマトグラフィーで〔2〕を定量した。〔2〕と内部標準ベンゾフェノンの面積比から重量比を求めるため検量線を作成した。〔2〕とベンゾフェノンの面積比/重量比は 1.58 であった。面積測定には面積計を使用し、光量測定は、ベンゾフェノン-ベンズヒドロール法⁵⁾を用いて行なった。

消光実験には、ピルボアミド 0.08 mol/l, 2,3-ジメチル-2-ブテン 0.1 mol/l と種々の濃度 (0~0.01 mol/l) のナフタレンのメタノール溶液 4 ml を脱気後光照射を行ない、照射後内部標準ベンゾフェノンを加えてガスクロマトグラフィーで〔2〕を定量した。

Photoaddition of Pyruvamide to 2,3-Dimethyl-2-butene

Kensuke SHIMA*, Osamu HOSOYAMA and Kimiko TANABE

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Miyazaki University; Kirishima, Miyazaki-shi 880 Japan*

The photoreaction of pyruvamide with 2,3-dimethyl-2-butene in ethanol gave products [1], [2], [3], and [4] in a fairly high conversion. The products [1], [2], and [3] are 1:1 adducts of pyruvamide and 2,3-dimethyl-2-butene, and [4] is a pinacol. In low conversion experiments in methanol, [2] was exclusively produced. The ultimate quantum yield for the formation of [2] was 0.036. Stern-Volmer slope of $103.6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ was obtained by naphthalene quenching experiment. From this experiment, it was confirmed that [2] was formed *via* the triplet state of pyruvamide. From the dependence of quantum yield on alkene concentration and quenching experiment, the ratio of the rate constants of elementary processes was calculated.