論文特集「化学における活性化の新展開」

(日本化学会誌, 1984, (11), p.1815~1820)

© 1984 The Chemical Society of Japan

ニトロステロイド類の一電子還元過程と反応¹⁾²⁾

(1984年3月31日受理)

佐藤 武雄*・古明地義久・和田 敬弘

非プロトン性溶媒中における脂肪族ニトロ化合物のアニオンラジカルの生成過程, および後続反応におよぼす置換基効果を検討するために一連のニトロステロイド化合物を合成した。 α, β -不飽和ニトロ化合物のモデル化合物である 6-ニトロ-5-コレステンは, 掃引速度がおそい場合可逆性のよいボルタンモグラムを与え, 還元電位は -1.49 V (SCE) であった。ホモアリル位である 3-位に種々の置換基を導入した結果, 還元電位および電子移動過程は置換基の種類および立体化学に大きく依存することが明らかとなった。3-位置換基がエクアトリアル配置 (β -配置) である場合は, 置換基の脱離能が高いほど, 非可逆性のボルタンモグラムを与えた, 3-位置換基がアキシアル配置のものについては 3-ハロ化合物で調べた。その結果, 高速で掃引しても再酸化波の現われないエクアトリアルハロゲン化合物にくらべ, アキシアルハロゲン化合物では掃引速度によっては再酸化波が見られることがわかった。*vic*-ニトロクロリド類はいずれも非可逆波を与えた。これらの化合物の陰極還元反応は二量体およびシクロステロイドを生成することがわかった。

1 緒 言

イオン反応として分類されていた多くの反応が, 実は電子移動をとまなうイオンラジカル機構で進むことが明らかにされ, S_{RN} 反応のように有機合成化学上も重要な反応が見いだされるようになってきた³⁾, 有機金属化合物の反応性, あるいは光反応の機構を理解する上でも, レドックスポテンシャルや電子移動機構の知識が必須となってきている⁴⁾。

著者らは一電子移動過程の研究手段としてサイクリックボルタンメトリー (CV) 法に着目し, 電子移動の構造依存性および生成するイオンラジカル種の反応性の解明に応用する研究に着手した。本報は電子活性基としてニトロ基をもつステロイド類について, ニトロ基の還元電位および生成イオンラジカルの反応性におよぼす置換基効果および陰性還元反応の結果について述べる。

ニトロ基の水溶液中での電気化学的還元については古くから詳細な研究がある⁵⁾。非プロトン性溶媒中でのレドックス過程は, CV 法および ESR により研究されている⁶⁾。たとえばニトロベンゼンは液体アンモニア中では二段階還元波を与え, アニオンラジ

カル, ジアニオンに相当することが明らかとなっている⁷⁾。生じたアニオンラジカルが開裂する例もあり, 2-メチル-2-ニトロプロピオノニトリルは一電子還元によりアルキルラジカルと硝酸イオンを与える⁸⁾。

2 結 果

今回は α, β -不飽和ニトロ化合物についてホモアリル位の置換基効果, *vic*-ニトロクロリドについてハロゲンの効果を CV 法および陰極還元法によって調べた。一部既報²⁾の分も含めて以下に述べる。

2.1 ニトロステロイド類の CV

測定は *N, N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中で行ない, 支持電解質としてテトラブチルアンモニウムペルクロラート (TBA-P) を用いた, 参照電極には SCE を用いた。

2.1.1 6-ニトロ-5-コレステン [1]: 化合物 [1] をモデル化合物として掃引速度を広範囲に変化させて CV を記録した, 電位を負側の掃引から正側に折り返すと, いずれの場合も再酸化波が記録され, 安定なアニオンラジカルの生成を示唆した。掃引速度が遅い場合は極大電位差が理想的な場合にきわめて近い可逆波を与えた。

たとえば $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ の掃引速度では極大還元電位, E_{pc1} , が -1.56 V , 極大酸化電位, E_{pa1} , が -1.42 V に現われた。したがって還元電位は -1.49 V と算出された。図 1 に $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ で

東京都立大学理学部化学科, 158 東京都世田谷区深沢

- 1) この報文を“電子有機化学 (第 8 報)”とする。
- 2) 前報 (第 7 報), T. Sato, Y. Komeichi, S. Kobayashi, A. Omura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 520(1982)。
- 3) 右田俊彦, 有合化, **34**, 477(1976); 小野 昇, 加治有恒, 有合化, **35**, 165(1977)。
- 4) J. K. Kochi, “Organometallic Mechanisms & Catalysis”, Academic Press (1978)。
- 5) M. R. Rifi, “Technique of Electroorganic Synthesis”, ed by N. L. Weinberg, John Wiley & Sons (1975), Part II, Chap. III, p. 137。
- 6) H. Watanabe, M. Aoki, H. Matsumoto, Y. Nagai, T.

Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1019(1977); J. H. Wagenknecht, *J. Org. Chem.*, **42**, 1836(1977)。

- 7) W. H. Smith, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5203(1975)。
- 8) H. Sayo, Y. Tsukitani, M. Masui, *Tetrahedron*, **24**, 1717(1968)。

Table 1 The cyclic voltammetry data

Compound	Scan rate $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	Peak potential/-V		Peak pot. diff. $E_{pa}-E_{pc}/\text{mV}$	$E^0/-V^a)$	Current ratio i_{pa}/i_{pc}
		E_{pc}	E_{pa}			
[1a]	5	1.52	1.45	70	1.49	0.93
	50	1.56	1.41	150	1.49	0.89
	250	1.62	1.37	250	1.50	0.89
	500	1.67	1.37	330	1.51	0.84
[5a]	50	1.47	1.23	240	1.35	0.84
[5b]	250	1.50	1.21	290	1.36	0.55
[5c]	500	1.61	1.60	510	1.36	0.55
[5d]	50	1.49			1.44	
[6a]	50	1.48			1.43	
[6b]	50	1.48			1.40	
[7a]	50	1.47	1.34	130	1.41	0.48
[7b]	50	1.61			1.54	
[12a]	50	1.65			1.59	
	100	1.69			1.63	
	250	1.72			1.65	
	500	1.78			1.71	
[12b]	50	1.61			1.55	
	100	1.67			1.61	
	250	1.74			1.63	
	500	1.81			1.71	
[12c]	50	1.63			1.54	
	100	1.67			1.59	
	250	1.74			1.63	
	500	1.81			1.71	
[13]	50	1.49			1.43	
	100	1.53			1.47	
	250	1.59			1.52	
	500	1.66			1.58	
[14]	50	1.56			1.50	
	100	1.62			1.55	
	250	1.66			1.60	
	500	1.70			1.63	
[15]	50	1.63			1.57	
	100	1.67			1.61	
	250	1.74			1.67	
	500	1.77			1.69	

a) When no anodic peak was recorded, the potential at which $i=0.85 i_{pc}$ was shown.

Fig. 1 Cyclic voltammograms for [1] at $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ and for [14] at $250 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ determined in DMF using TBAP as a supporting electrolyte

掃引したときの CV 曲線を示し、表 1 にデータの一部を示す。

化合物 [1] のアニオンラジカル [2] は [3] および [4] の共鳴構造式で示すことができる。すなわち C-5 位にラジカル中心あるいは負電荷をもつことが期待される。そこで C-3 位に種々の置換基を導入した場合にアニオンラジカルの生成および安定性がどう変化するかを調べた。

2.1.2 3-置換-6-ニトロ-5-コレステレン [5], [6], および [7]: 3 β -エステル [5a]~[5d] について CV を調べた²⁾、アセタート [5a] とベンゾアート [5b] は可逆波を示した。たとえば [5a] は、 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ の掃引で E_{pc} が -1.47 V , E_{pa} が -1.23 V に観測され、還元電位は -1.35 V であった。化合物 [1] にくらべると、還元電位は 0.14 V 正側にシフトしており、極大電位差はやや増大している。トリフルオロアセタート [5c] も再酸化波を示すが、極大電位差は増大しており、トシラート [5d] になると再酸化波は見られず、顕著な置換基効果が示された。データを表 1 に示す。図 2 に化合物 [5] の CV 曲線を示す²⁾。

このようにアニオンラジカルの生成および安定性に C-3 位の置換基の種類が大きく関与していることがわかった。脱離基とし

ての能力の高い基ほど可逆性の低下となって現われている。このことは生じたアニオンラジカルが CV のタイムスケールにくらべ短くなっていることを示し、[5d] ではアニオンラジカルが後続の化学反応ですみやかに消失しているものと解釈された⁹⁾。

エステル [5] では C-3 位の置換基はいずれも β -配置, すなわちエクアトリアルであったが, つぎにハロゲン誘導体について立体化学の効果について検討した⁹⁾。3 β -ハロゲン誘導体 [6a] および [6b] はトシラート同様再酸化波は見られず, 後続の化学反応によるアニオンラジカルの消失を示唆した。一方アキシアルハロゲン誘導体 [7a] および [7b] では掃引速度依存の CV 曲線が観測され, 掃引速度を速くすると後続化学反応の速度とのかねあいから再酸化によりもとの化合物にもどることがあることがわかった。結果の一部を表 1 に示す。

2.1.3 関連化合物 [8], [9], [10] および [11]: ニトロ基のないコレステリルエステル類 [8] では DMF 中, 0~2 V の掃引範囲内には還元極大波は見られなかった。したがって, 2.1.1 から 2.1.3 にのべた例はいずれもニトロ基の電子移動過程を観測していることがわかる。エステルカルボニル基およびスルホニル基の還元は高い還元電位を要することもわかった。

Fig. 2 Cyclic voltammograms for β -substituted 6-nitro-5-cholestenes [5]

Scan rates: [5a], 50 and 250 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; [5b], 250 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; [5c] 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; [5d], 250 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

飽和ニトロ化合物 [9] では還元電位は -1.6 V 近くにあり, 還元極大電流 i_{p0} にくらべ, 酸化極大電流 i_{pa} は小さくなっている。 β, γ -不飽和ニトロ化合物 [10] では還元電位は -1.90 V で再酸化波は見られない。シクロステロイド [11] は, 再酸化波は見られず還元電位は -1.96 V であった。

化合物 [9] ではニトロ基はエクアトリアルであり, この場合擬可逆波が観測されたが, アキシアルニトロ化合物 [10], [11] では酸化波は見られなかった。このことが単に立体配置の違いによるものかどうかはさらに検討する必要がある。

2.1.4 *vic*-ニトロクロリド [12], [13], [14] および [15]: *vic*-ニトロクロリド類はたがいにくわめて類似したボルタンモグラムを示した。化合物 [12]~[15] とともに還元極大のみが観測され, 相当する酸化波は見られない, 掃引速度 250 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ のデータによれば, 還元電位は -1.6~-1.75 V の間にあり化合物による差はきわめて小さい。図 1 に 1 例として化合物 [14] の例を示す。表 1 に 50~500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ の掃引速度で測定した CV データを示す。

表 1 の CV 結果をまとめて見ると, α, β -不飽和ニトロ化合物 [5]~[7] がもっとも還元電位が低く, ついで *vic*-ニトロクロリド [12]~[15] の還元電位がやや負側に観測されている。*vic*-ニトロクロリドは β, γ -不飽和化合物 [10] や飽和ニトロ化合物 [9]~[11] より正側の電位で還元される。脂肪族ハロゲン化合物の場合, 還元電位は -2 V 以上であり¹⁰⁾, ニトロクロリドの還

9) 佐藤武雄, 古明地義久, 和田敏弘, 第 3 回エレクトロオーガニックケミストリー討論会, 大阪 (1982)。

10) M. von Stackelberg, W. Stracke, Z. Electrochem., 53, 118(1949).

元はニトロ基上で起こっていると考えられる。これらの化合物では生じたアニオンラジカルは化学反応により消失しており、反応性に富むものと結論される。

2.2 ニトロステロイド類の陰極還元

CV 測定によって得られた還元電位を参考にして定電流電解反応を行なった。

2.2.1 3-置換-6-ニトロ-5-コレステレン[5], [6]および[7]の陰極還元: 化合物[5]の陰極還元を行なった結果, C-3位の置換基により二通りの反応が起こっていることがわかった²⁾。CV測定で可逆波を与える[5a], [5b]では主生成物は二量体[16]であり, 非可逆波を与える[5d]ではシクロステロイド[11]が生成した。トリフルオロアセタート[5c]では中間的挙動を示し, [16]および[11]を生成した。エクアトリアルハロゲン化合物[6a], [6b]は[5d]同様[11]を主生成物として与えた。

2.2.2 *vic*-ニトロクロリド[12], [13], [14]および[15]の陰極還元: これらの化合物の陰極還元は通電量 $2\text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($1\text{ F}=96480\text{ C}$) および $1\text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$ の二通り行なった。定電流電解反応は $0.42\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ の条件で行なった。まず $2\text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$ の通電量では, アセタート[12a]は二量体[16]を生成した, 副生成物としてコレステリルアセタート[8a]が生成したが, シクロステロイド[11]は検出されなかった。二量体生成は分子間反応であり, 溶液濃度に依存することがわかった(表2)。

トシラート[12c]からはシクロステロイド[11]が生成したが, 二量体[16]の生成はわずかであった。この場合ニトロオレフィン[5d]も生成することがわかった。化合物[5d]の陰極還元反応により[11]と少量の[16]を生成することは述べたが, [12c]の電解はまず[5d]を生成しさらに電解反応が進行したものと考えられる。通電量 $2\text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$ のときの生成物を表2に示す。

ニトロオレフィンから二量体[16]を生成する過程は $1\text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$ の電氣量を必要とし, シクロステロイド[11]を生成する反応は原料エステルに対し $2\text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$ の通電量を必要とすることがすでに示されている²⁾, [12a]の反応では $2\text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$ の反応ではいったん生成した[5a]が後続反応によって消失したものと考えられる。これを確かめるため, 通電量 $1\text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$ の反応を行なった。表3はその結果である。化合物[12a], [12c]とも $1\text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$ の通電で[5a]および[5d]を高収率で与えることがわかった。同様に化合物[14]および[15]もニトロオレフィンとともにそれぞれ5-および4-コレステレンを与えた。化合物[14]は6-ニトロ-5-コレステレンを50%, 5-コレステレンを39%の収率で, また化合物[15]は4-ニトロ-4-コレステレンを57%, 4-コレステレンを39%の収率で与えた。

Table 2 Controlled-current electrolyses^{a)} of [12a] and [12c], $2\text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$

Compound	Conc./mmol·dm ⁻³	Yield, %			
		[16]	[11]	[8a]	[5d]
[12a]	51.8	20		18	
	26.3	11		16	
[12c]	25.8	5	29		17

a) The electrolysis was carried out at a constant current of $0.42\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ in DMF-TBAP ($0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) using platinum electrodes.

Table 3 Controlled-current electrolyses^{a)} of [12a] and [12c], $1\text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$

Compound	Conc./mmol·dm ⁻³	Yield, %	
		[5]	[8]
[12a]	23.8	70	17
[12c]	25.8	86	

a) The electrolysis was carried out in the same way as with Table 2.

vic-ニトロクロリド類は $1\text{ F}\cdot\text{mol}^{-1}$ の通電により脱塩化水素反応が起こり, ニトロオレフィンを与えること, およびハロゲン, ニトロ基ともに脱離したオレフィンを与えることがわかった。しかもニトロオレフィンとオレフィンの生成比は 3-位の置換基の有無および種類に依存しており, 3-位の脱離基の脱離能が高いと前者の生成が多くなり, 3-位が水素のときはオレフィンの生成が多いことも明らかとなった。

3 考 察

3.1 α, β -不飽和ニトロ化合物のアニオンラジカル

化合物[5], [6], および[7]に見られた掃引速度依存性の CV は電子移動過程とそれにとまらう化学反応を考えると説明できる。すなわち可逆的な EC 過程に反応速度 k_1 の反応がともなう場合である。

速度定数 k_1 が小さく掃引がおそいときは可逆性のよい CV 曲線が得られ, 極大電流比 i_{pa}/i_{pc} は1に近くなる。 k_1 が大きくなると CV 曲線は掃引速度依存性を示す範囲があり, さらに k_1 が増大すると非可逆波が得られる。

トシラート[5d]からシクロステロイド[11]を生成する過程はつぎのようなものであると推定された²⁾。

すなわちアニオンラジカルは共鳴混成体 [17] であり, 脱離反応で [18] となりさらに一電子還元, プロトン化により *aci*-ニトロ体 [19] を経て [11] となる。移動電子数, 重水素化反応などにより機構が確められた。

一方アセタート [5a] では, アニオンラジカルから C-3 位の脱離基の脱離と競争的に C-4 プロトンの移動が起こり [20] を生成し, ラジカル [21] を与える結果, 二量化するものと考えられる。

3.2 *vic*-ニトロクロリドからの脱離反応

ニトロクロリド類は陰極還元反応により, 脱塩化水素反応を起こし, α, β -不飽和ニトロ化合物となりさらに通電すれば [11] あるいは [16] を与えることがわかった。

脱塩化水素反応の機構としては, アセタート [12a] を例にとると *aci*-ニトロ形 [22] での一電子還元により塩化物イオンの脱離をともない [23] となり水素が脱離して [5a] となると考えら

れる。コントロール実験により, 通電しない場合にはこのような脱離反応は起こらないことがわかった。塩素およびニトロ基ともに脱離する場合は [12a] のアニオンラジカル [24] から硝酸イオンが脱離し [25] を生成, さらに塩素原子が脱離するものと思われる。

4 実 験

4.1 サイクリックボルタンメトリー

三角波発生装置としては北斗電工 HB-107 B を, またポテンシオスタットは北斗電工 HA-101 を用いた。作用極には Beckman No. 39273 白金うめこみ電極を用い, 対極には白金線を用いた。参照電極には SCE を用いた。

試料は $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ テトラブチルアンモニウム=ペルクロラート (TBAP) を含む *N, N*-ジメチルホルムアミド (DMF) に溶かした。高速サイクリックボルタンメトリー測定のために NF 回路ブロック製 WM-812 A 型二チャネルウェーブメモリーを使用した。

4.2 定電流陰極還元

円筒型電解セルを用いた。側管の一つには二つのブリッジをかいして SCE を接続した。もう一つの側管には窒素ガスを接続した。隔膜には素焼筒を用い, そのまわりに 60 cm^2 のウィングラー型白金電極をまいた。素焼隔膜の中に対極の白金線を挿入した。約 20 分窒素ガスを通じた後, 北斗電工 HA-101 型ポテンシオスタット/ガルバツスタットを用いて電解を行なった。電気量の測定には北斗電工デジタルクーロメーター HF-102 を接続した。

4.3 5 α -クロロ-6 β -ニトロコレスタン-3 β -イル=アセタート [12a] は文献にしたがい¹¹⁾, コレステルアセタートに塩化ニトロシルを付加させて合成した。mp $140 \sim 141^\circ\text{C}$ (文献 $142 \sim 143.5^\circ\text{C}$ ¹¹⁾)。

4.4 5 α -クロロ-6 β -ニトロコレスタン-3 β -イル=ベンゾアート

[12] 乾燥エーテル 450 ml にコレステルベンゾアート 15 g (31 mmol) と酢酸カリウム 12 g を加え, 氷冷して塩化ニトロシル 20 g (306 mmol) を通気した。密栓して 5°C で 10 日間放置した後, 水を加えると結晶が析出した。母液のエーテル層から出た結晶と合わせてアセトンから再結晶した。収量 12.6 g (71%)。mp $155 \sim 156^\circ\text{C}$ 。

IR (Nujol) (cm^{-1}): 1710 (PhCO), 1550 (NO_2)

NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.75 (3 H, s, C-18 H), 1.10 (3 H, s, C-19 H), 4.72 (1 H, m, W $1/2 = 6 \text{ Hz}$, C-6 α H), 5.60 (1 H, m, W $1/2 = 27 \text{ Hz}$, C-3 α H), 7.55~8.11 (5 H, m, Ph)

分析値 C 71.36%, H 8.89%, N 2.53%

$\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{NO}_4\text{Cl}$ としての

計算値 C 71.37%, H 8.81%, N 2.45%

4.5 5 α -クロロ-6 β -ニトロコレスタン-3 β -イル=トシラート

[12c] コレステルトシラート 18 g (33 mmol) から出発して前記と同様の反応を行ない, 生成物をアセトン・メタノールから再結晶した。mp $137 \sim 138^\circ\text{C}$, 収量 13.3 g (64%)。

IR (Nujol) (cm^{-1}): 1560 (NO_2), 1185, 1180 cm^{-1} ($\text{RSO}_2\text{-OR}$)

NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.70 (3 H, s, C-18 H), 2.46 (3 H, s, ArCH_3), 4.57 (1 H, m, W $1/2 = 7 \text{ Hz}$, C-6 α -H), 5.10 (1 H, m, W $1/2 = 22 \text{ Hz}$, C-3 α -H), 7.35~7.84 (4 H, q, A_2B_2 , ArH)

分析値 C 65.71%, H 8.51%, N 2.32%

$\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{NO}_5\text{ClS}$ としての

計算値 C 65.62%, H 8.42%, N 2.25%

4.6 3 β , 5 α -ジクロロ-6 β -ニトロコレスタン [13]

コレステルクロリド 15 g (37 mmol) を乾燥エーテル 400 ml に溶かし, 酢酸カリウム 14 g を加え氷冷しながら塩化ニトロシル 25 g (38 mmol) を通気した。密栓して 50°C で 7 日間放置後, 水を加えエーテル層を分離し生成物を得た, アセトンから再結晶して mp $110 \sim 111^\circ\text{C}$ の白色結晶を得た。収量 10.5 g (58%)。

IR (Nujol) (cm^{-1}): 1550 cm^{-1} (NO_2)

NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.72 (3 H, s, C-18 H), 1.03 (3 H, s, C-19 H), 4.50 (1 H, m, C-3 α H), 4.71 (1 H, m, C-6 α H)

11) W. A. Harrison, E. R. H. Jones, G. D. Meakins, P. W. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1964, 3210.

分析値 C 66.65%, H 9.32%, N 2.88%
 $C_{27}H_{45}NO_2Cl_2$ としての

計算値 C 66.65%, H 9.32%, N 2.88%

4.7 5 α -クロロ-6 β -ニトロコレスタン [14]

前記の方法で 5-コレステレンに塩化ニトロシルを付加させて合成した。アセトンから再結晶すると無色針状晶が得られた。mp 98~99°C, 収率 71%。

分析値 C 71.78%, H 10.02%, N 3.12%

$C_{27}H_{46}NO_2Cl$ としての

計算値 C 71.73%, H 10.26%, N 3.10%

5 α -クロロ-4 β -ニトロコレスタン [15] は同様の方法で合成した¹¹⁾。無色針状晶 (アセトン・メタノールから再結晶), 融点 123~125°C。

4.8 5 α -クロロ-6 β -ニトロコレスタン-3 β -イル=アセタート [12a] の陰極還元, 通電量 $2 F \cdot mol^{-1}$ の場合, 化合物 [12a]

1.5g (2.9 mmol) を $0.1 mol \cdot dm^{-3}$ TBAP-DMF 56 ml に溶かし, 電流密度 $0.42 mA \cdot cm^{-2}$ の定電流法で陰極還元した。反応溶液内に沈殿を生じていたのでこれを濾過した。結晶 224 mg が得られ, mp は 229~234°C であり, 二量体 [16] であることが確認された。

濾液は DMF を留去し, エーテル抽出した。得られた 1.1g の黄色オイルをシリカゲルカラムにかけ精製したところ二量体¹²⁾が得られた。濾液から得られた同一化合物と合計すると 244 mg (20%) の収量であった。

濾液中生成物はシリカゲルクロマトグラフィーにかけたところ, コレステリルアセタート [8] (mp 114~115°C, 収率 18%) が得られた。

通電量 $1 F \cdot mol^{-1}$ の場合は生成物のシリカゲルクロマトグラフィーにより, [8] がまず溶出し (17%), さらに [5a] が得られた (70%)。

Special Articles on the Progress of Generating Active Species in Chemistry

Electron-transfer and Electron-transfer-induced Reactions of Nitro Steroids

Takeo SATO*, Yoshihisa KOMEICHI and Takahiro WADA

*Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University;
Fukasawa, Setagaya-ku, Tokyo 158 Japan*

The formation of anion radicals from steroidal nitro compounds and their fate were examined using cyclic voltammetry and cathodic electrolysis. Nitro steroids examined were 6-nitro-5-cholestene and its C-3-substituted derivatives and several *vic*-nitro chlorides. 6-Nitro-5-cholestene showed a reversible voltammogram in wide range of scan rates. The cathodic potential was $-1.49 V$ (vs SCE). Structural-dependent voltammograms were recorded for above compounds, and these were interpreted as the difference in lifetimes of the anion radicals assuming coupled electron-transfer and chemical processes. Cathodic reduction of these compounds resulted in the formation of a dimer and/or a cyclosteroid depending on the nature and stereochemistry of the substituent.