

[Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 27, 554 (1979)]

### Aryl Hydroxylation of Aminoazo Dyes and 3-Acetaminotoluene by Several Model Systems

YUKIO MORI, TOSHIRO HORI, KAZUMI TOYOSHI, MASANOBU HORIE\*

#### いくつかのモデル系によるアミノアゾ色素および 3-acetaminotoluene の芳香核水酸化反応

森 幸雄, 堀 俊郎, 豊吉一美, 堀江正信\*

水素同位体で特定位置を標識した 3'-methyl-4-(dimethylamino)azobenzene (3'-Me-DAB), 3'-methyl-4-(methylamino)azobenzene (3'-Me-MAB) および 3-acetaminotoluene を用いて, ラットによる酵素的な水酸化反応およびいくつかのモデル系による水酸化反応における NIH シフトを比較検討した。

まずラットの *in vivo*, *in vitro* で検討したところ, 3-acetaminotoluene ではその水素同位体保持率が  $^2\text{H}$  と  $^3\text{H}$  で同じ結果であり約20%であった。一方, 3'-Me-DAB および 3'-Me-MAB では, その保持率は高くまたいずれの代謝系でも明らかな同位体効果が認められた。

モデル系による反応については, pyridine-N-oxide または  $\text{H}_2\text{O}_2$  の光分解, Udenfriend 系, Hamilton 系, *m*-クロル過安息香酸などによる水酸化を検討したが, いずれの酸化系においても水素同位体が明らかに保持された。3-acetaminotoluene では, 酵素反応の場合と同様にその保持率には同位体効果は認められず, また生成物の NMR から保持された水素同位体は水酸化される隣の位置にシフトしていることが認められた。アミノアゾ色素では, 酸化反応としては芳香核水酸化よりもアミノ基のN-脱メチル化反応の方がいずれの酸化系においても優先的であり, 水酸化生成物の収率は非常に低く, 代謝反応の結果と一致していた。3つの基質のモデル系による結果を比較すると, pyridine-N-oxide の光分解による系が高く, 他の系が低い保持率を示すという傾向は同じであるが, いずれの系でも 3'-Me-DAB, 3'-Me-MAB の方が高い保持率を示すという酵素反応と類似の結果が得られたことは興味深い。これらのうち, oxenoid mechanism により水酸化が進行することが指摘されている pyridine-N-oxide の光分解による反応系が3基質について酵素反応と等しいレベルの保持率を示していたことから, この反応系はこれらの基質についても非常に有用なモデル系であることが確かめられた。

\* 東京薬科大学