

[Tetrahedron Lett., 22, 1613 (1981)]

Apparent Anomalous Behavior of Polar Substituents on the Benzene Ring in the Regioselectivity of Di- π -methane Rearrangement of 5,6-Benzo-2-azabicyclo [2.2.2] octadienones

MASAYUKI KUZUYA, EI-ICHI MANO, MASANAO ISHIKAWA
TAKACHIYO OKUDA, HAROLD HART*

5,6-Benzo-2-azabicyclo [2.2.2] octadienone 類のダイパイメタン転位の配向選択性における外見変則極性置換基効果

葛谷昌之, 真野栄一, 石川正直, 奥田高千代, HAROLD HART*

5,6-Benzo-2-azabicyclo [2.2.2] octadienones (benzoisoquinolidienone) 類のダイパイメタン転位における分子内配向選択性に対しベンゼン環上への極性置換基の導入はその置換基効果をほとんど示さない。これは励起三重項状態のオレフィン部位への大きな局在化によって首尾よく説明される。しかしながらその橋頭炭素(ダイパイメタン部位の中央炭素)が飽和炭化水素環に含まれるという構造的特徴を持つとき、その chromophore はほとんど変わらないにもかかわらず、ベンゼン環上の極性置換基効果が現われ、その配向選択性はベンゼン環部位の "LUMO" 係数に相関する事を見出した。一般にこの種の光転位の律速段階は bridging step である事が知られているが、上記の実験結果および原料消失量子収率が後者の化合物群で低下するという測定結果は sp^3 中央炭素の反転を伴う "product-forming step" が速度に影響している事を示唆しておりその可能性も考慮する必要がある事を提案した。

* ミシガン州立大学

[Gann, 72, 160 (1981)]

Tumorigenicity of 3'-Hydroxymethyl, 3'-Formyl, and 3'-Carboxy Derivatives of 4-(Dimethylamino)azobenzene in Rat Liver

YUKIO MORI, HIROICHI NAGAI, TOSHIRO HORI, TOSHIRO NIWA,
KAZUMI TOYOSHI, AKIHIDE KODA, KENJI KAWADA,* AKITSUGU OJIMA*

4-(Dimethylamino)azobenzeneの 3'-hydroxymethyl, 3'-formyl, 3'-carboxy 誘導体のラット肝における腫瘍原性

森 幸雄, 永井博弐, 堀 俊郎, 丹羽俊朗, 豊吉一美, 江田昭英,
川田憲司*, 尾島昭次*

ラット胆汁中に検出される 3'-methyl-N,N-dimethyl-4-aminoazobenzene (3'-Me-DAB) の代謝産物である 3'-CH₂OH, 3'-CHO および 3'-COOH 誘導体は Ames 法による変異原性試験において陽性であること、さらに 3'-CH₂OH-DAB はラット肝に対して強い発癌性を示すことを報告した。そこで、上記化合物の投与初期段階におけるラットに対する腫瘍原活性を比較した。SD 系雄ラットに 2.51mmol/kg の割合で混ぜた飼料を3カ月間与え、その後基礎飼料で4カ月まで飼育した。その結果、3'-Me-DAB および 3'-CH₂OH-DAB 投与群の肝には cirrhosis, cholangiofibrosis, neoplastic nodules, hepatoma が形成されるのに対して、3'-CHO-DAB および 3'-COOH-DAB 群では前述の変化が全く認められなかった。したがって、3'-Me 基の酸化的代謝における 3'-CH₂OH への酸化は活性化反応であるのに対して、3'-CHO および 3'-COOH への酸化は不活性化反応であることが強く示唆された。

* 岐阜大学医学部