

3750. 炭素-窒素転位反応

代表的なものとしてベックマン転位 (Beckmann rearrangement) 反応とイソシアナート中間体を経るホフマン転位 (Hofmann rearrangement) 反応があります。

ベックマン転位反応

オキシム (oxim: $C=N-OH$ の構造を含む化合物) を酸処理すると, OH 基とトランス位のアルキルが N 原子へ移ります。

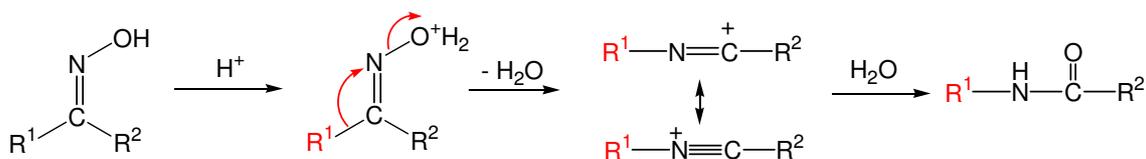


図 1. ベックマン転位. オキシムは R^1R^2CO とヒドロキシアミン (NH_2OH) との縮合反応でつくる。

ホフマン転位反応

カルボン酸アミドを Br_2 と KOH ($NaOH$) で処理することで, アルキルアミンを与える反応です. 中間体としてイソシアナート ($R-N=C=O$) を経ることが知られています。

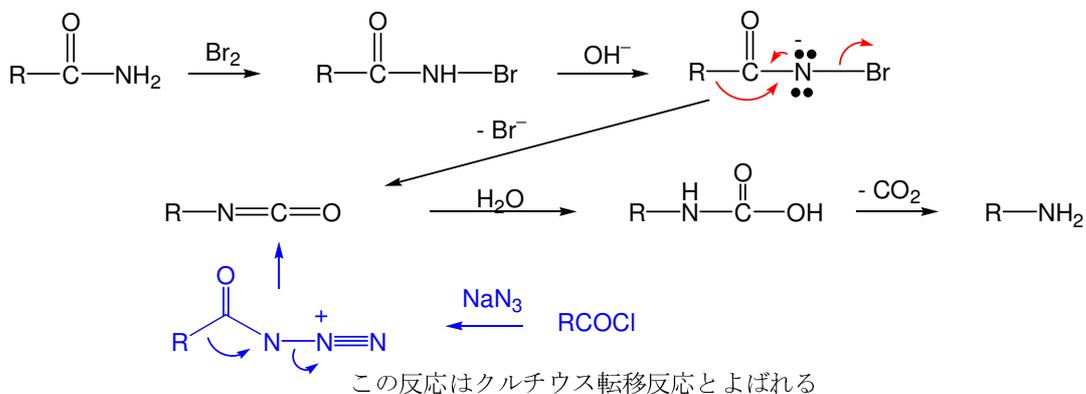


図 2. ホフマン転位反応 (イソシアナート中間体を経る転位)。

また, 塩化アシル ($RCOCl$) とナトリウムアジド (NaN_3) との反応でイソシアナートとして転位させる反応はクルチウス転位 (Curtius rearrangement) 反応とよばれています。