

## 4630 アミンの合成

### アンモニア, アミンのアルキル化

アンモニア, アミンをハロゲン化アルキルでアルキル化するとアルキルアミンが生成しますが, 副反応物として第二, 三級アミンが生成するため, 効率的ではありません.

### Gabriel (ガブリエル) 合成法

この方法の工程は長いですが, 確実な方法として知られています. フタル(酸)イミドをカリウム塩とした後, ハロゲン化アルキル  $RX$  で  $N$  をアルキル化し, ヒドラジンで分解しアルキルアミンを得る方法です.

#### Gabriel synthesis

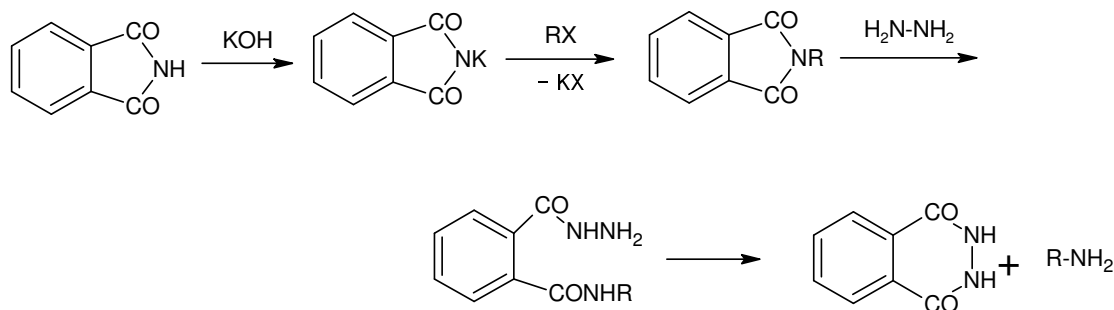


図 1. Gabriel 合成法.

### 還元による方法

カルボン酸アミドを  $LiAlH_4$  で還元すると第一級アミンが得られます. 同様に, ニトリル, オキシムを還元してもアミンが得られます (図 2).

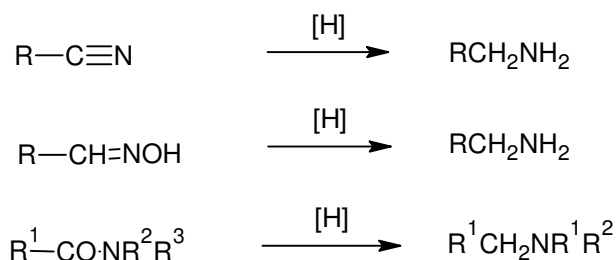


図 2. 還元によるアミンの合成.

芳香族ニトロ化合物を  $Fe-HCl$  で還元すると芳香族アミンが得られます. また, アジド化合物 ( $R-N=N^+N^-$ ) を接触還元 ( $H_2/Pd-C$ ) してアミンを得ます.

### カルボン酸誘導体の転位反応による第一級アミンの合成法

いずれもイソシアナート ( $R-N=C=O$ ) 中間体を経ます. 反応機構は **3750** にありますので,

ここでは名称と方法のみを記載します.

**Hofmann** (ホフマン) 転位 : アミドを  $\text{KOH} + \text{Br}_2$  で処理.

**Curtius** (クルチウス) 転位 : アシルクロリドを  $\text{NaN}_3$  で処理後加熱.

**Schmidt** (シュミット) 転位 : カルボン酸をアジ化水素 ( $\text{HN}_3$ ) と強酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) で処理.

**Lossen** (ロッセン) 転位 : ヒドロキサム酸 ( $\text{R}-\text{CONHOH}$ ) を加熱.

### Mannich (マンニッヒ) 反応

マンニッヒ反応は エノール化が可能なカルボニル化合物 + ホルムアルデヒド + 第一級または第二級アミンの反応です (図 3).

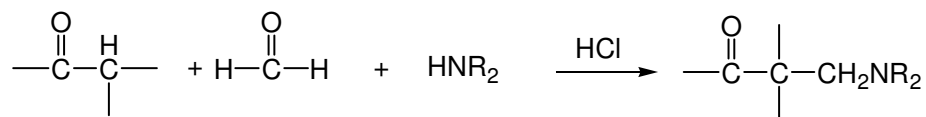


図 3. Mannich 反応