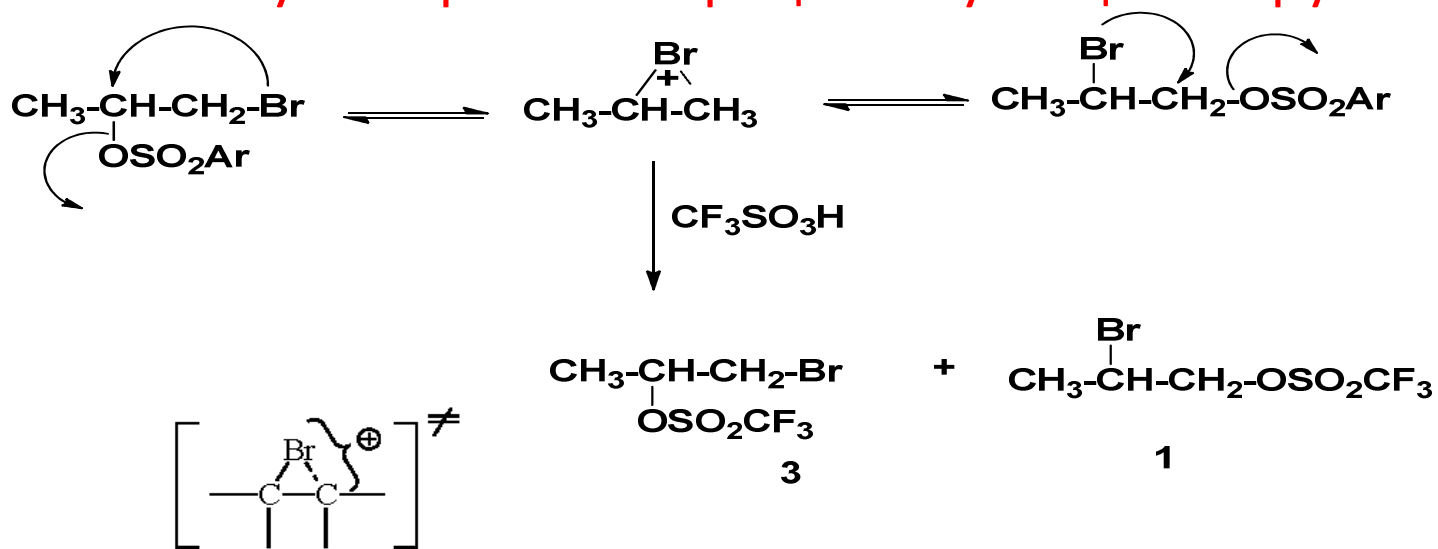
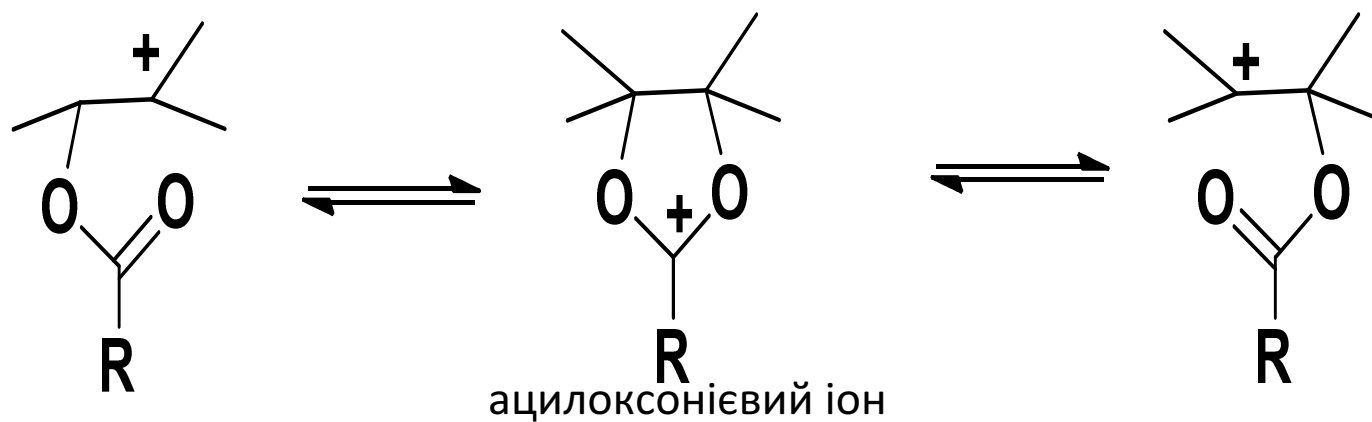


Нуклеофільна міграція невуглецевих груп

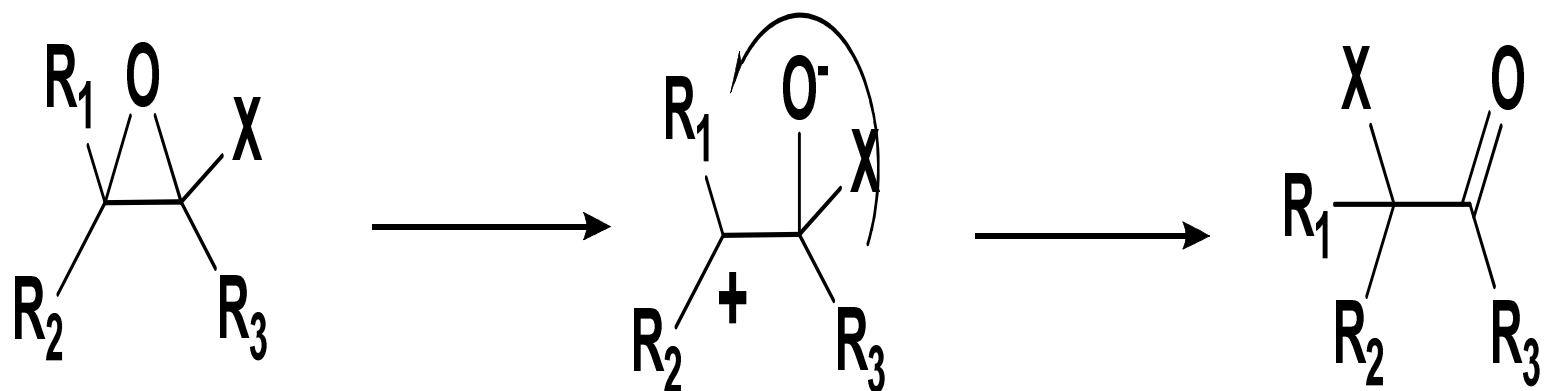
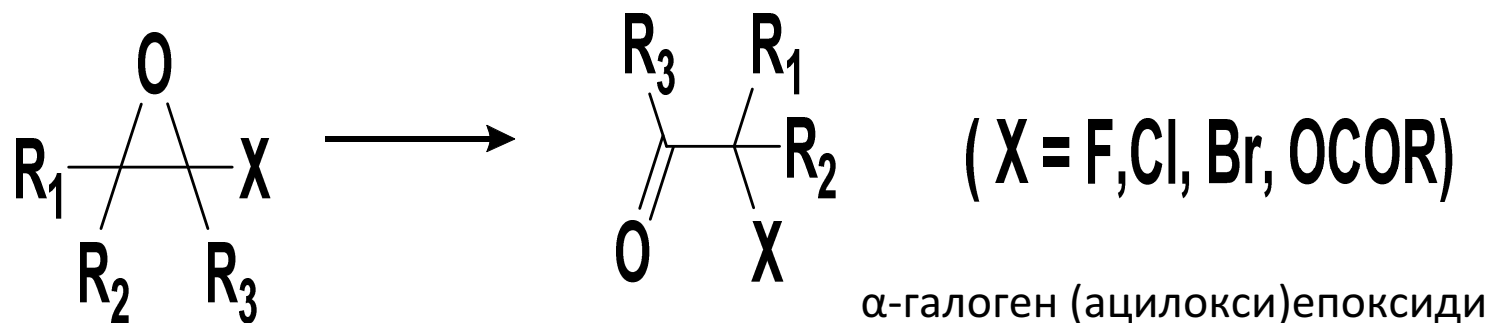


Міграція Br проходить через класичний бромонієвий іон



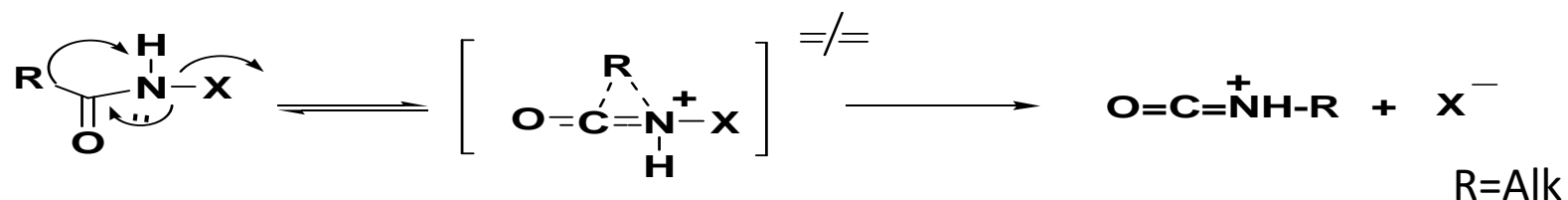
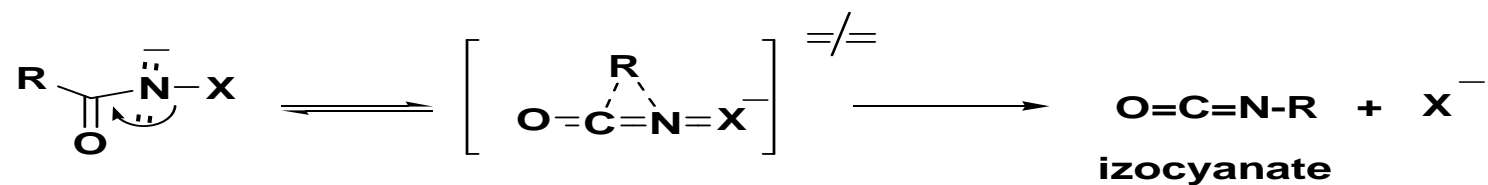
Міграція ацилоксигруп

Нуклеофільна міграція невуглецевих груп



або мігрує R (Alk, Ar, H)

Перегрупування до електронодефіцитного атома азоту

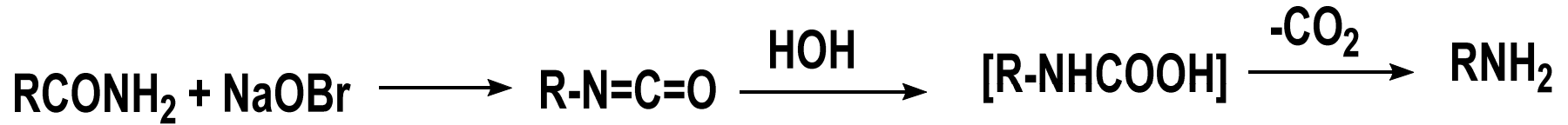


Ar замісники можуть мігрувати через фенонієвий іон

1. Реакція має перший кінетичний порядок
2. Конфігурація замісника R зберігається
3. Реакція проходить внутрішньомолекулярно (ізотопні мітки)
4. Всередині мігруючої групи перегрупування не проходить
5. Відщеплення нуклеофуга може проходити синхронно з міграцією.

Міграція може проходити через нітрен (RCON:) або іон ацилнітренія (RCONH^+).

Перегрупування Гофмана



carbaminic
acide

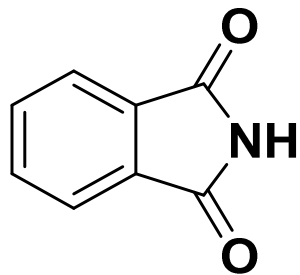
R=Alk, Ar



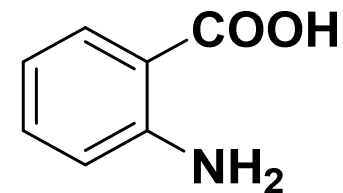
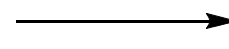
карбамати



сечовини

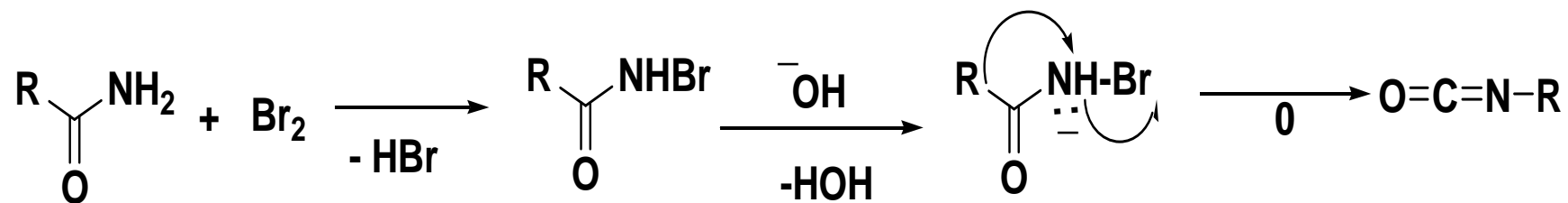


+ NaOBr

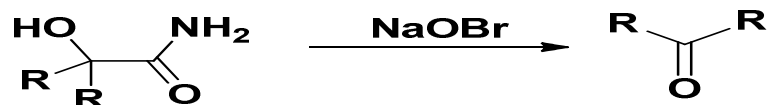


антранілова к-та

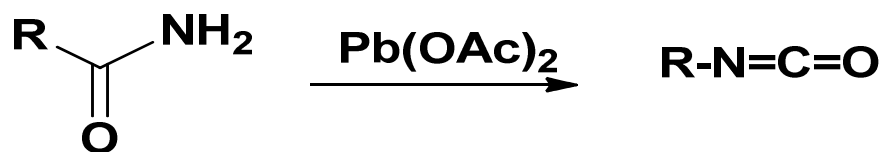
Перегрупування Гофмана



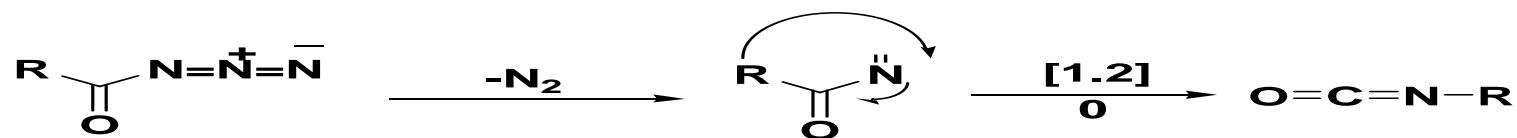
α -гідроксиаміди



α -галогенаміди

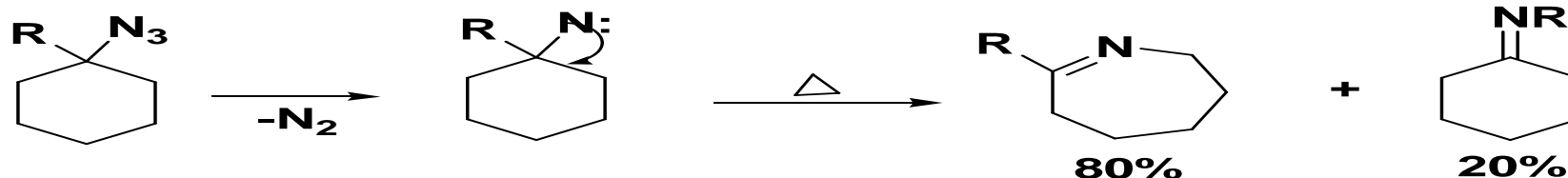
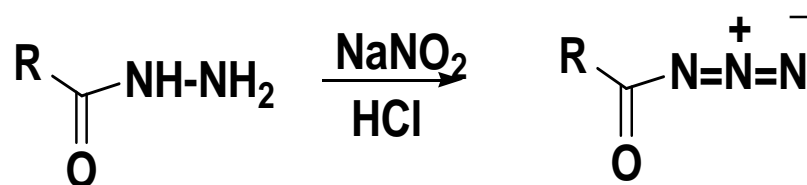


Перегрупування Курціуса (піроліз ацилазидів)



алкілазиди

Вільний нітрен
не утворюється



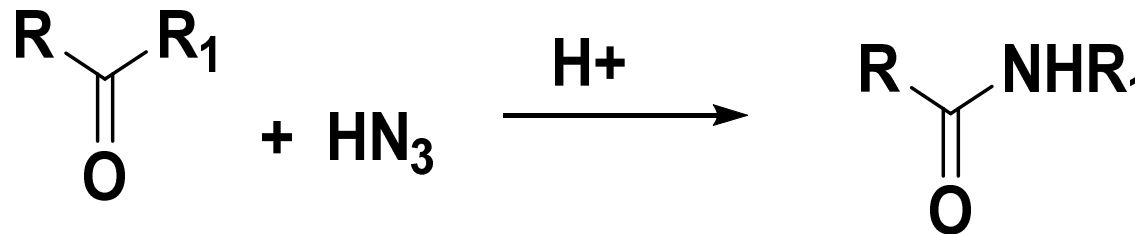
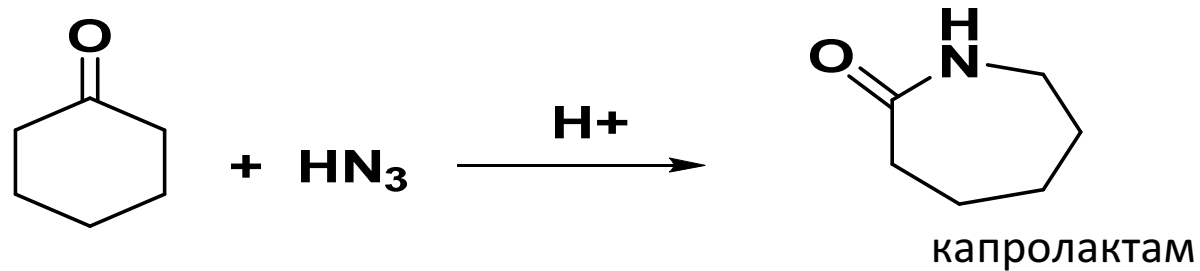
циклоалкілазид



Термічне перегрупування алкілазидів проходить через утворення алкілнітренів ($R_3CN:$).

Перегрупування Шмідта

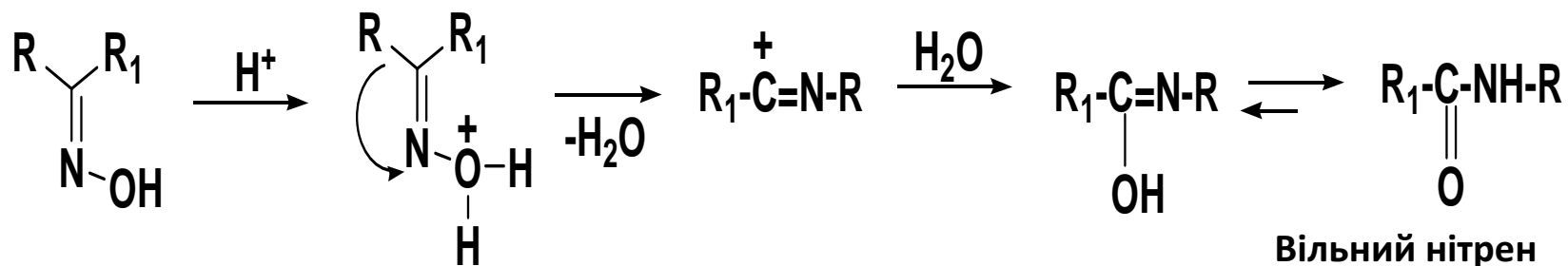
Також проходить при приєднанні HN_3 до кетонів, альдегідів, спиртів і олефінів.



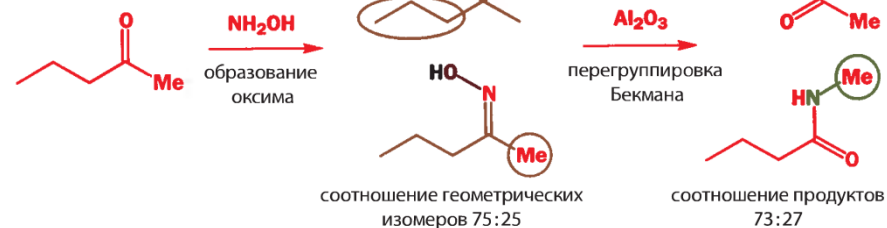
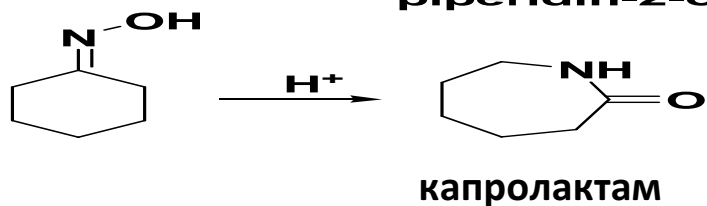
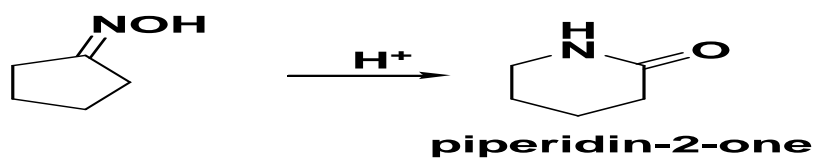
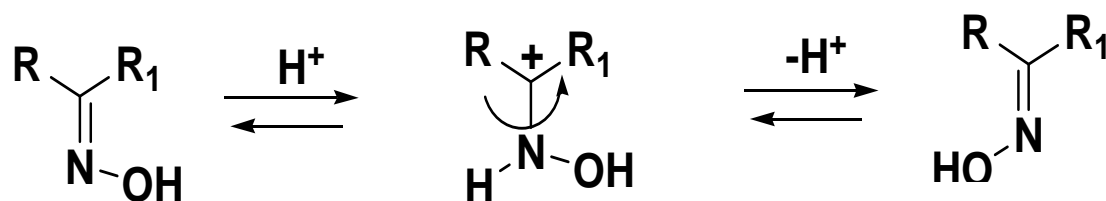
В арилкетонах мігрує переважно Ar

Каталізатори: H_2SO_4 , к-ти Льюїса

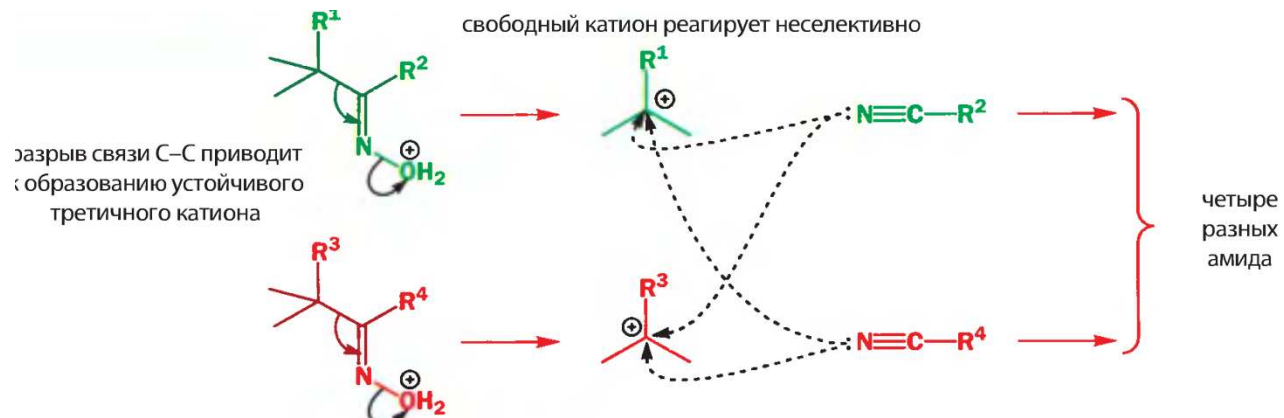
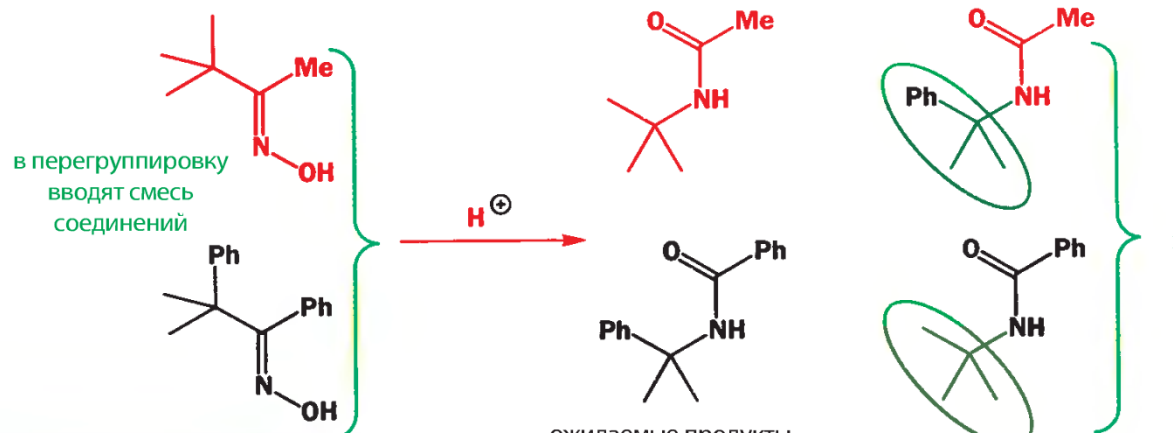
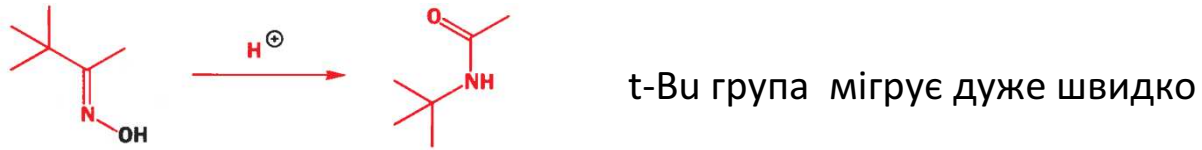
Перегрупування Бекмана



Вільний нітрєн
не утворюється

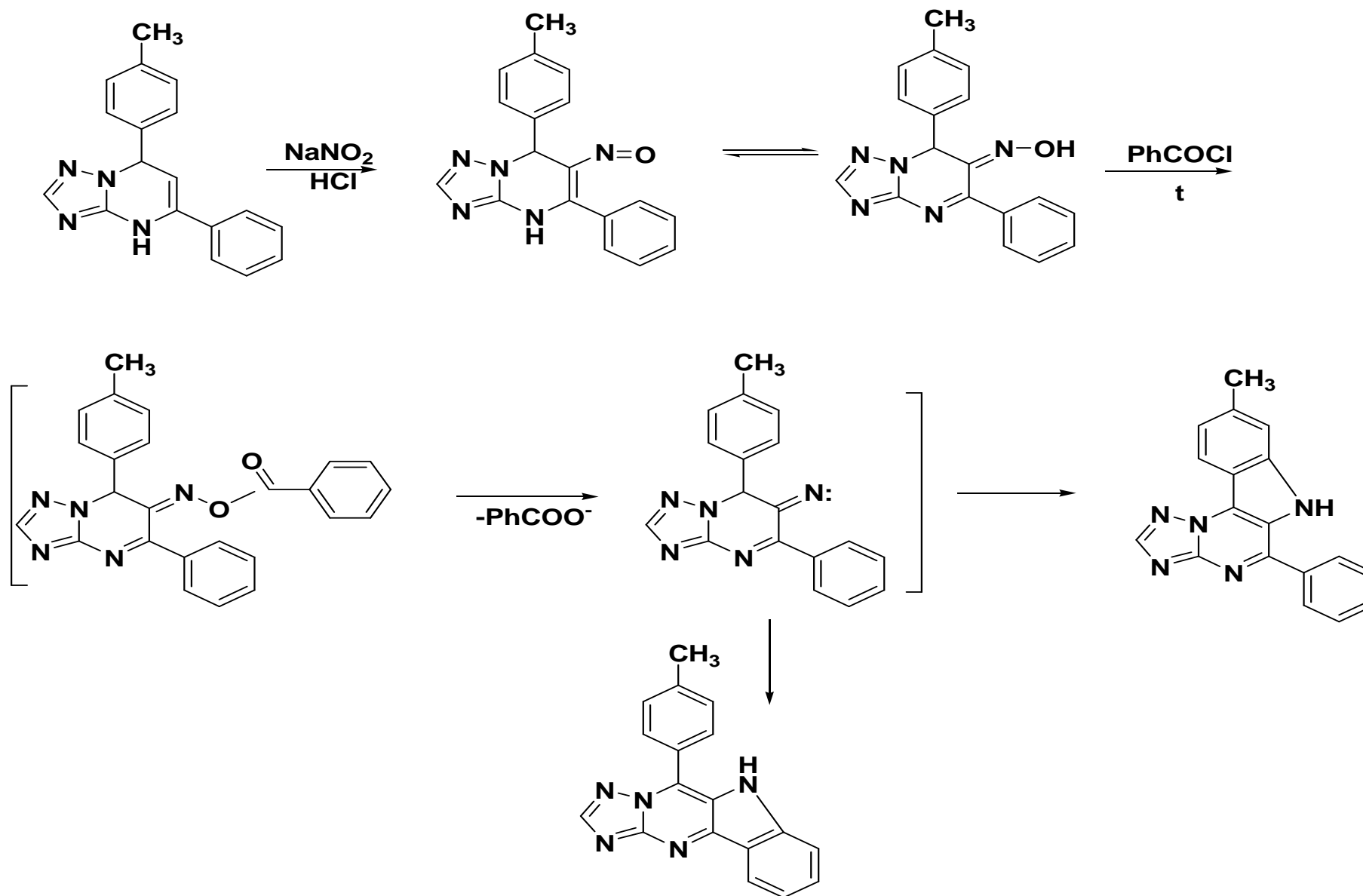


Фрагментація Бекмана

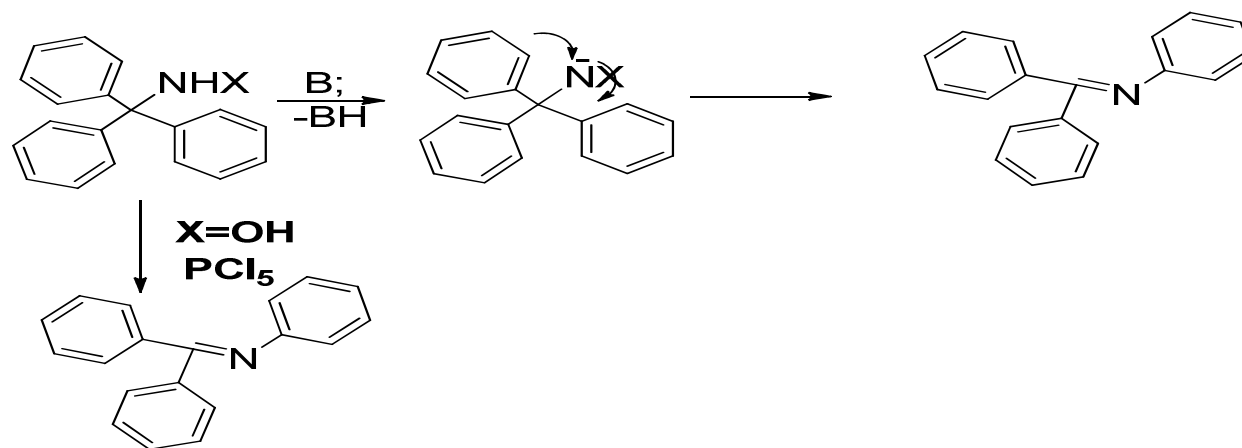
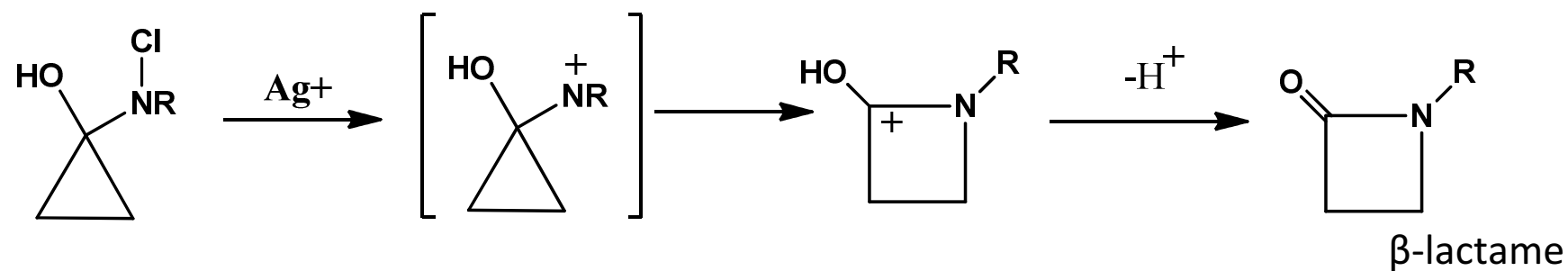
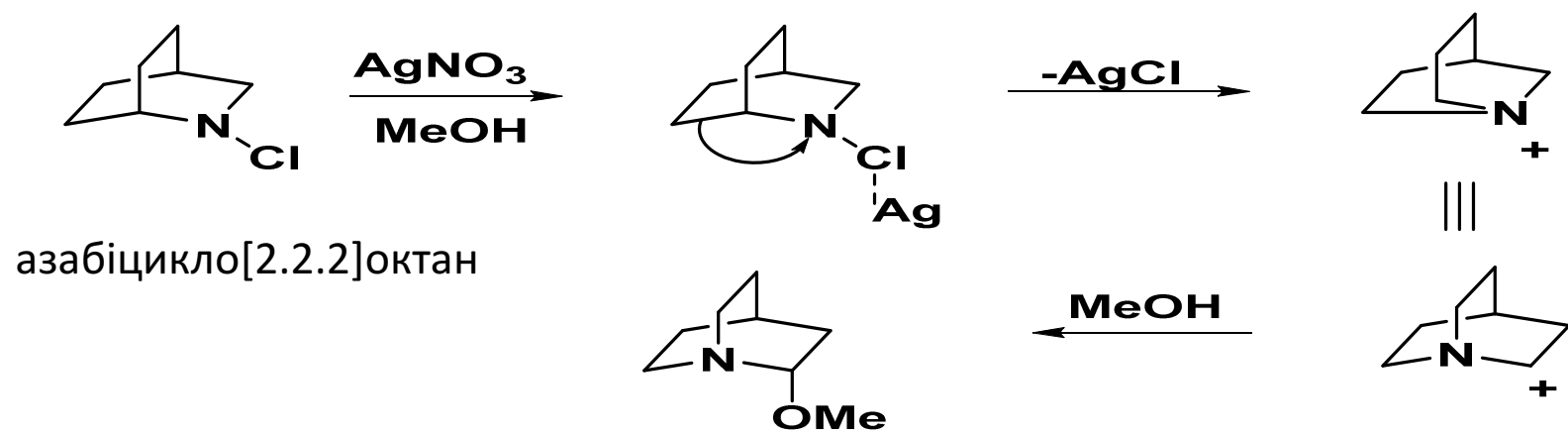


Реакція Ріттера

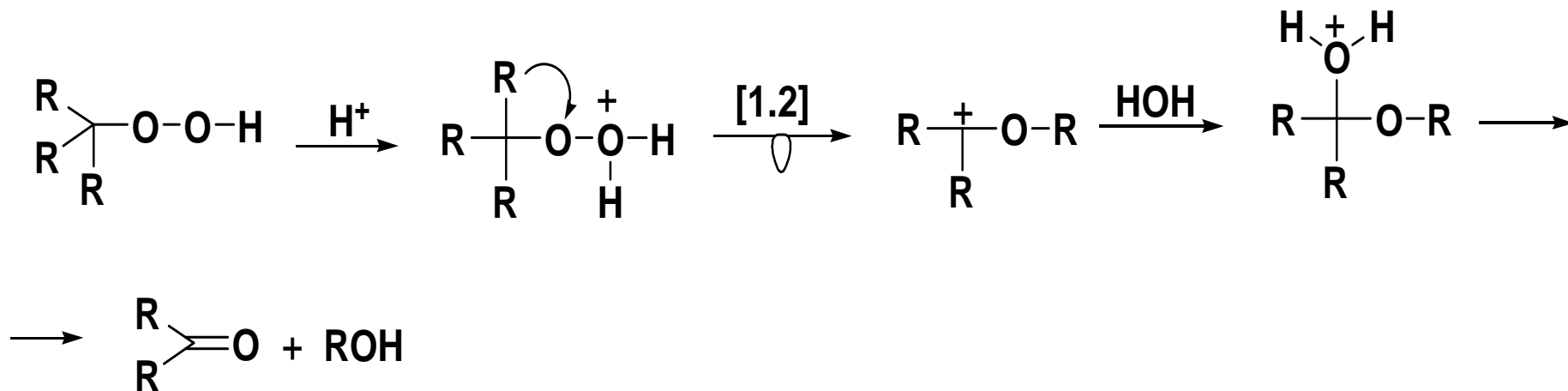
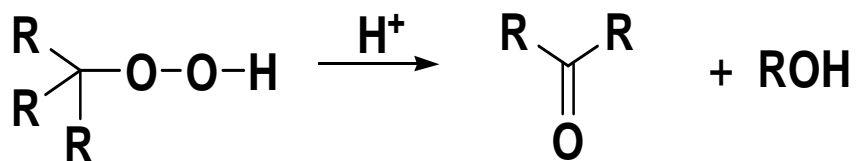
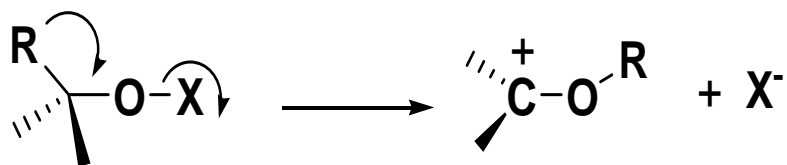
Трансформації проміжних нітренив



Сольволіз N-галогенімінів Перегрупування Штігліца



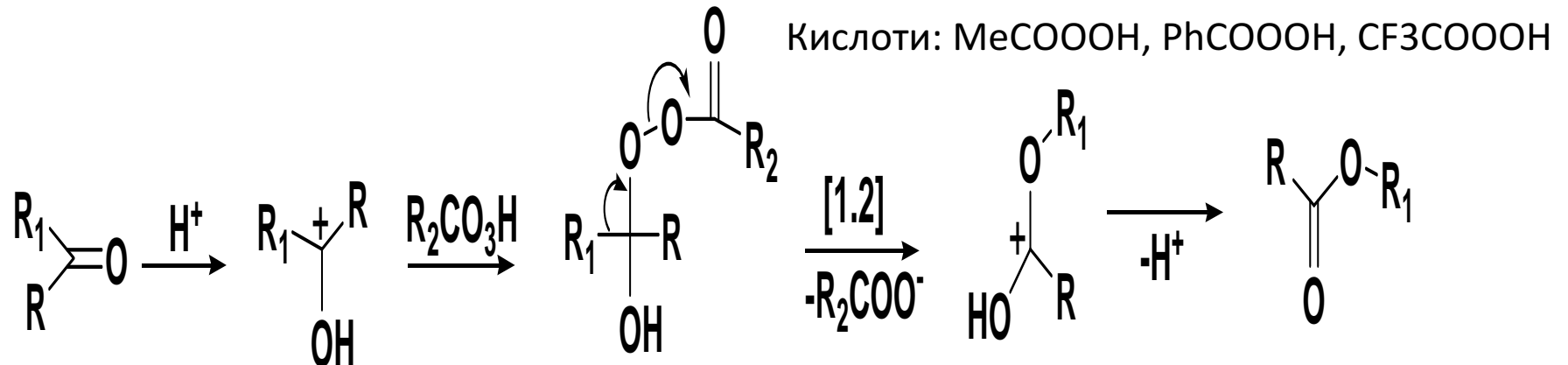
Перегрупування до електронодефіцитного атома кисню



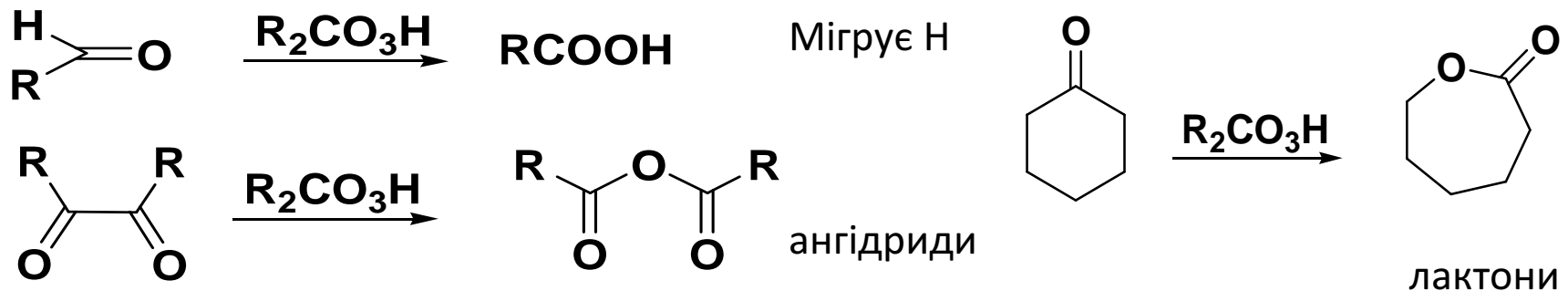
Швидкість міграції : Ar > Alk

Трет, втор, н-Pr, H, Et, Me

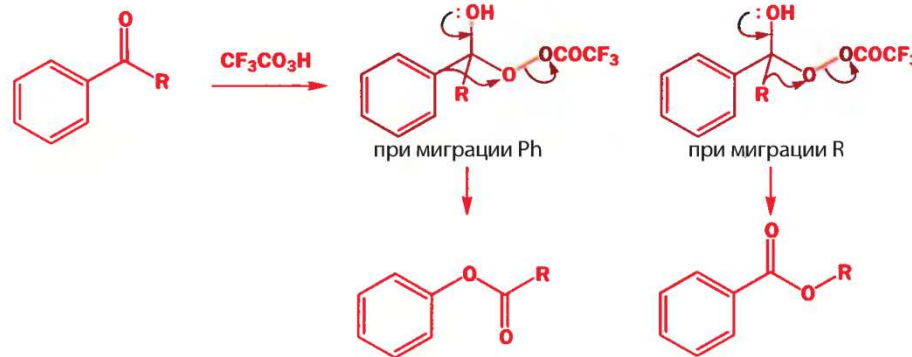
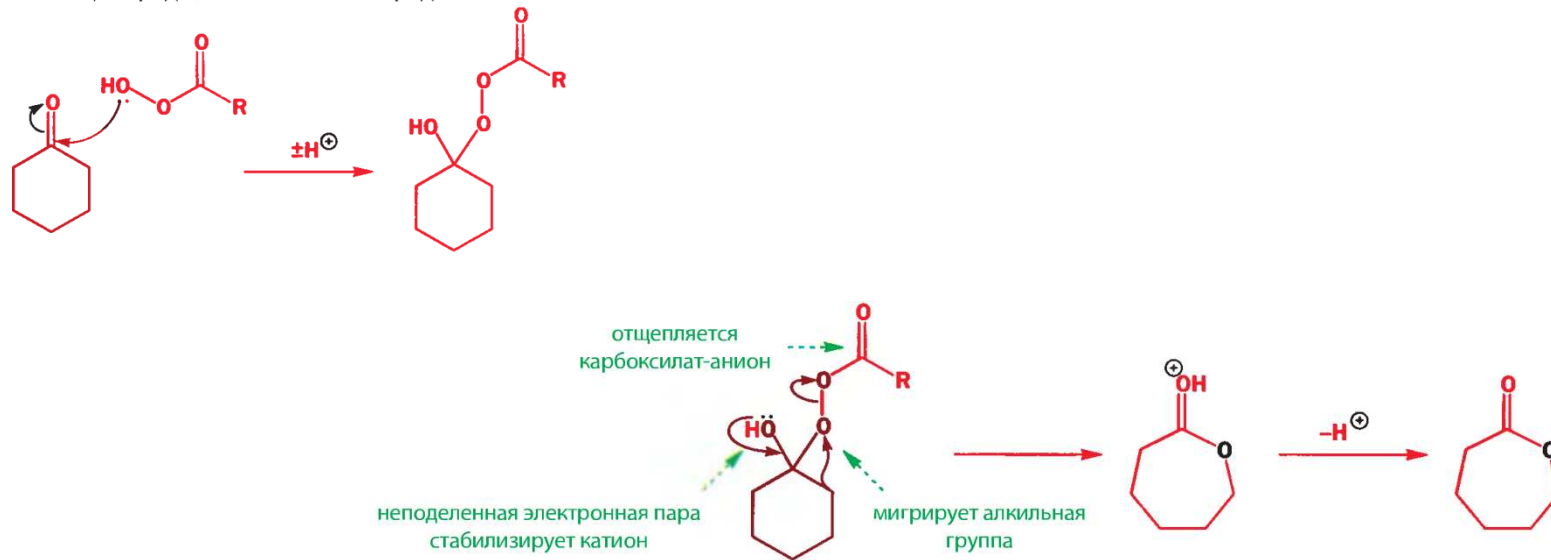
Перегрупування Байєра-Віллігера



1. Бензофенон (мітка O18) утворює фенілбензоат (мітка на карбонільному атомі O).
2. Міграція арильної групи проходить узгоджено з відщепленням карбоксилатної групи.
3. Найкращі виходи з використанням CF_3COOH
4. Швидкість міграції: трет. алк.>втор. алкіл>первин.>Me

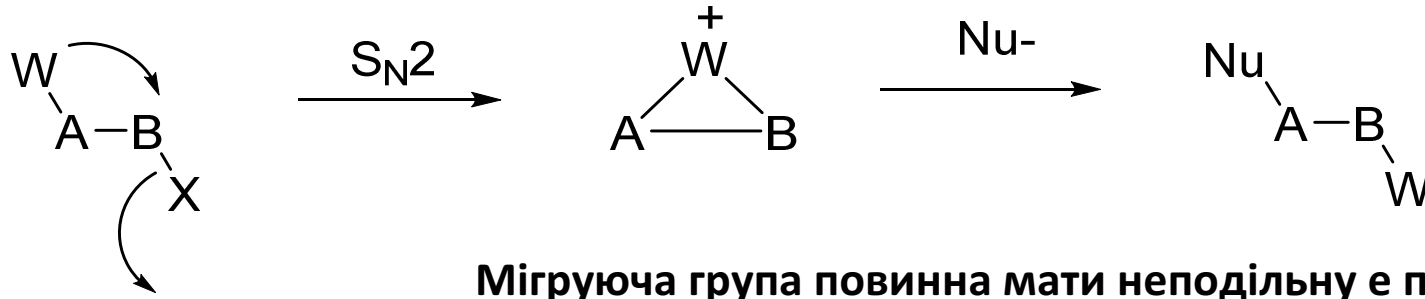


Перегрупування Байєра-Віллігера

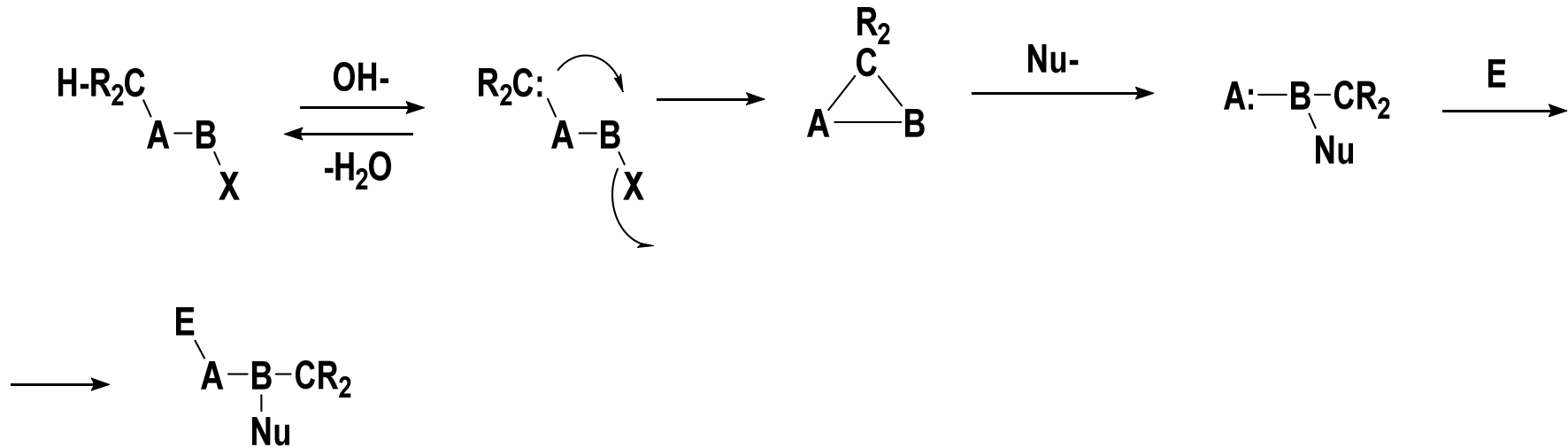


R	Выход, %	Выход, %
Me	90	0
Et	87	6
<i>i</i> -Pr	33	63
<i>t</i> -Bu	2	77

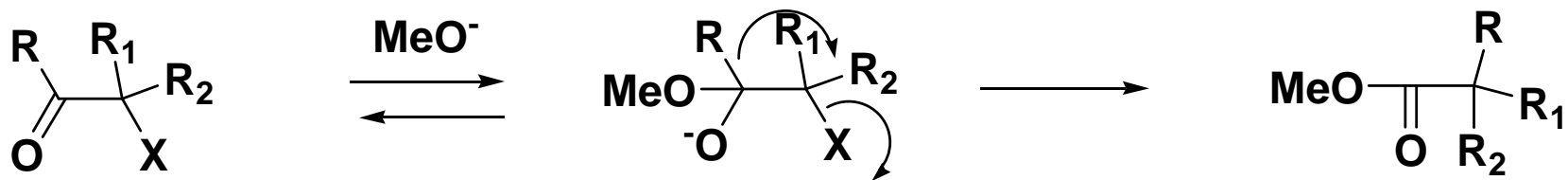
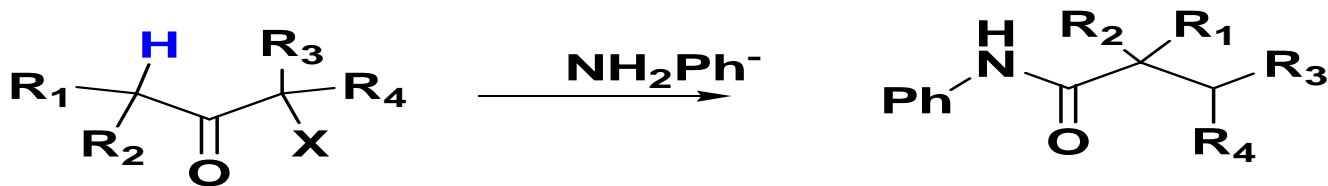
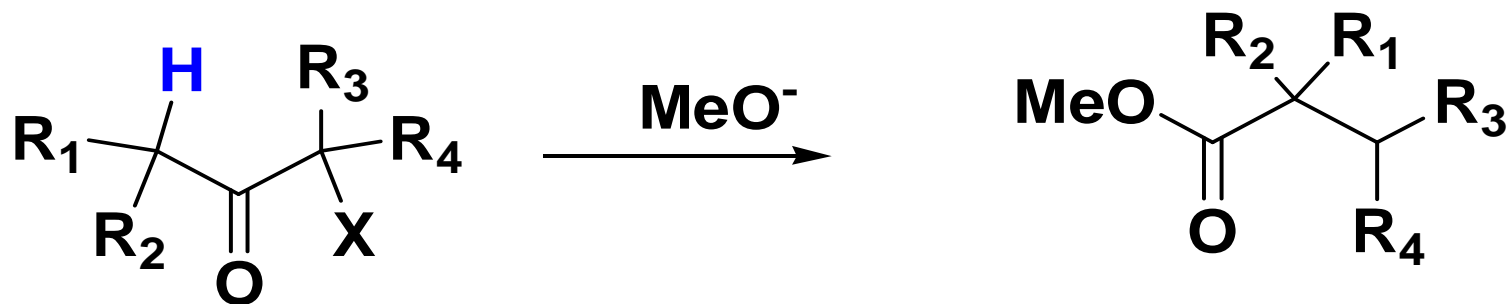
Неперациклічні 1,2-перегрупування



Мігруюча група повинна мати неподільну е пару

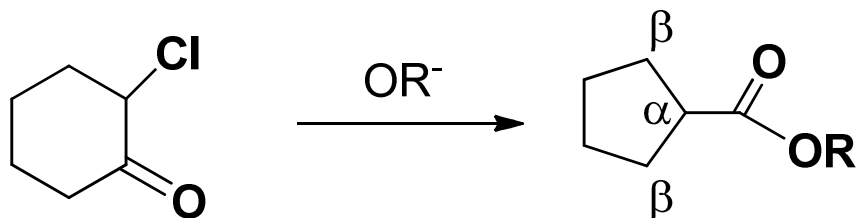


Перегрупування Фаворського

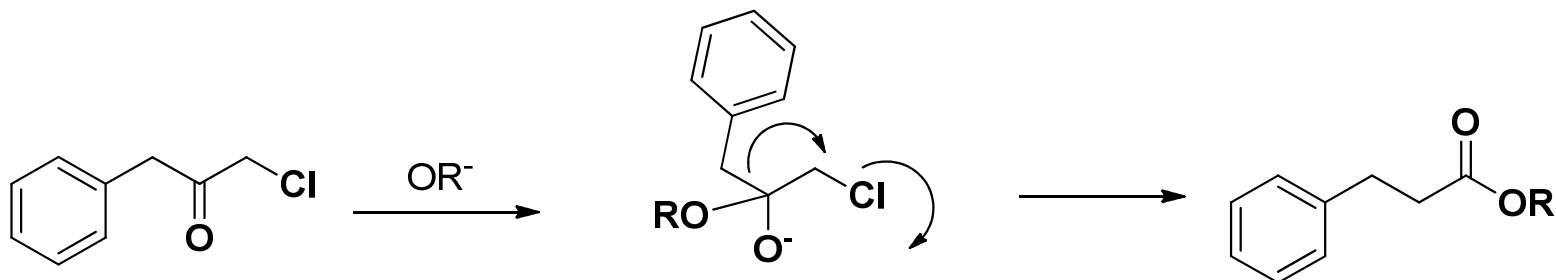


Якщо уявити перициклічний механізм:
[1.2-зсув].

Перегрупування Фаворського

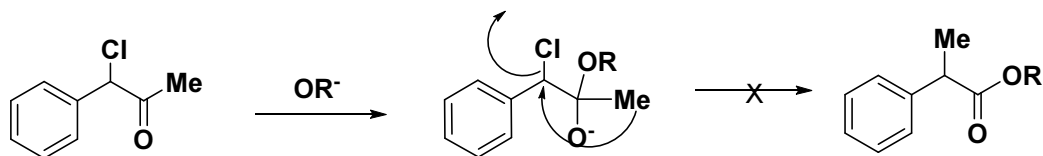


14C – 50% мітки на карбонільному атомі карбону,
по 25% в положеннях α і β .



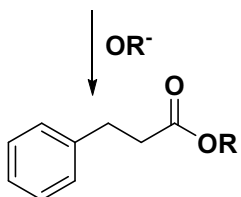
бензилхлорметилкетон

Естер β -фенілпропіонової к-ти

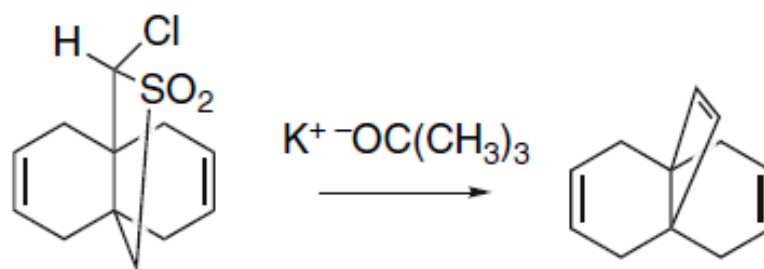
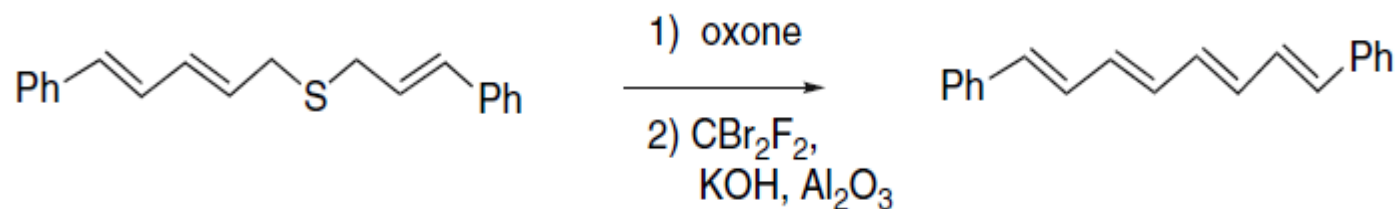
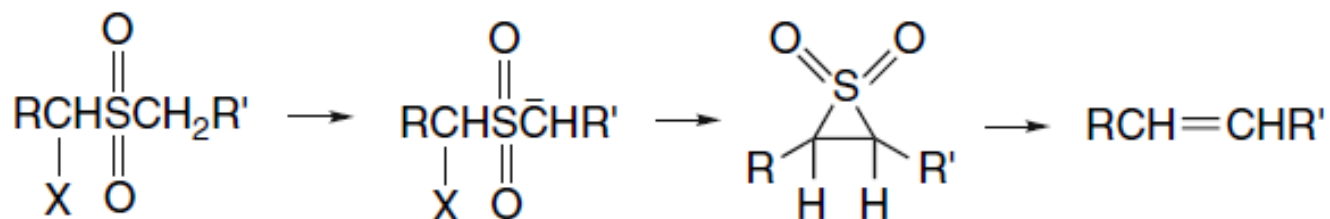


1-chloro-1-phenylpropan-2-one

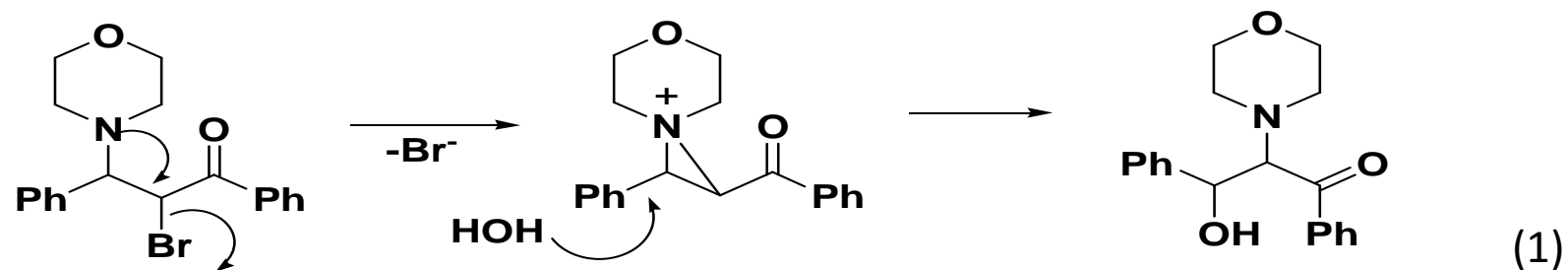
Естер α -фенілпропіонової к-ти



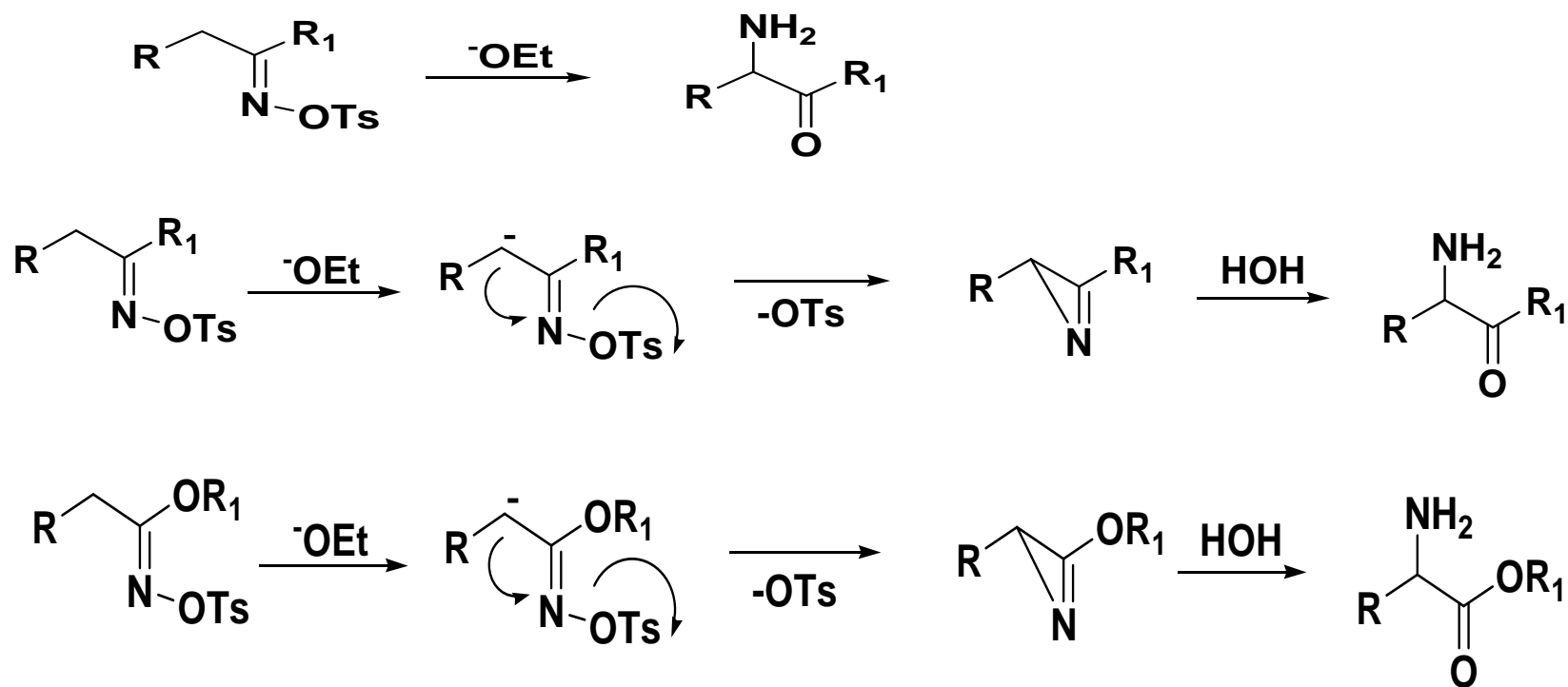
Реакція Рамберга-Бакленда



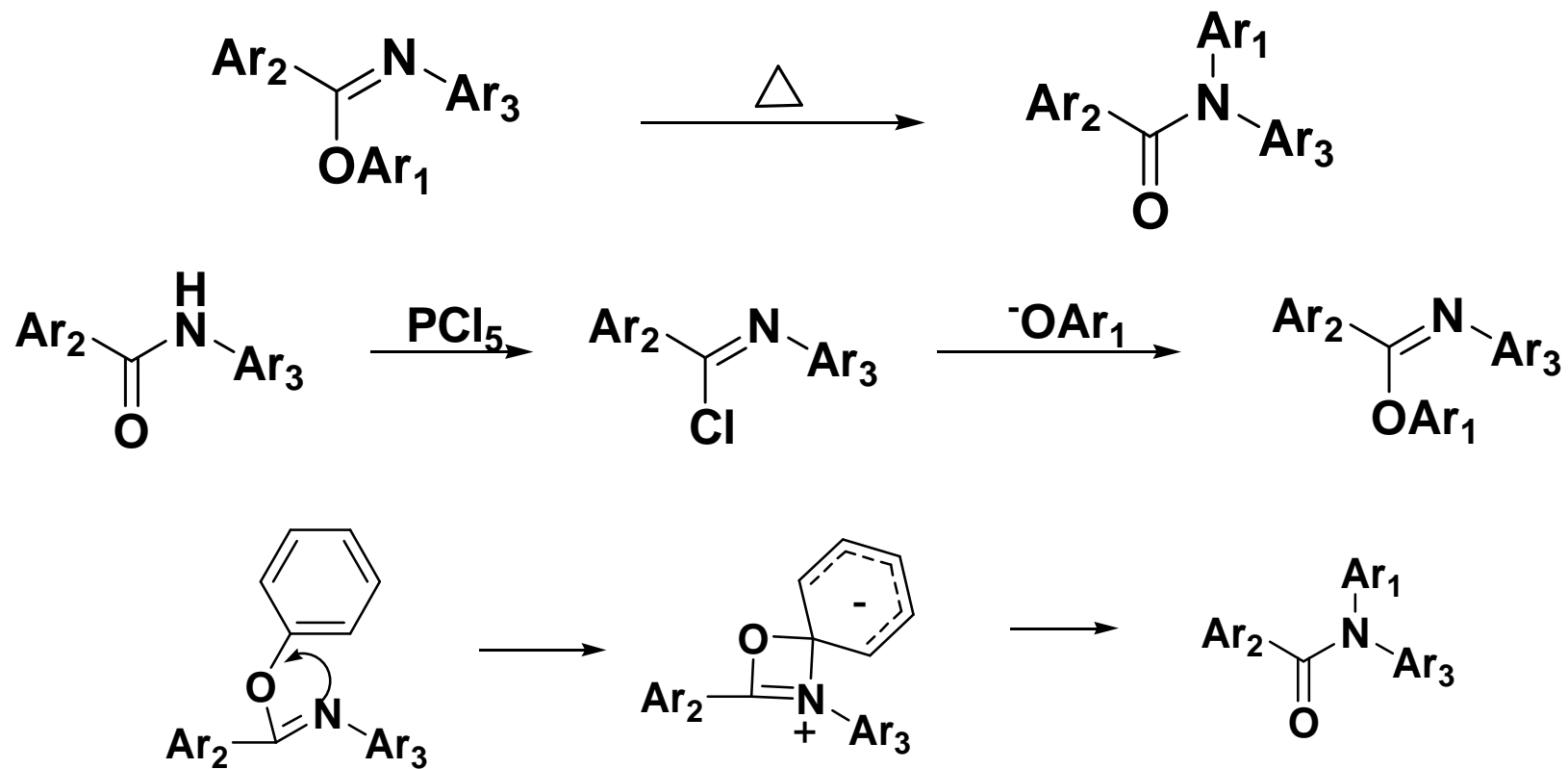
Міграція аміногрупи



Перегрупування Небера

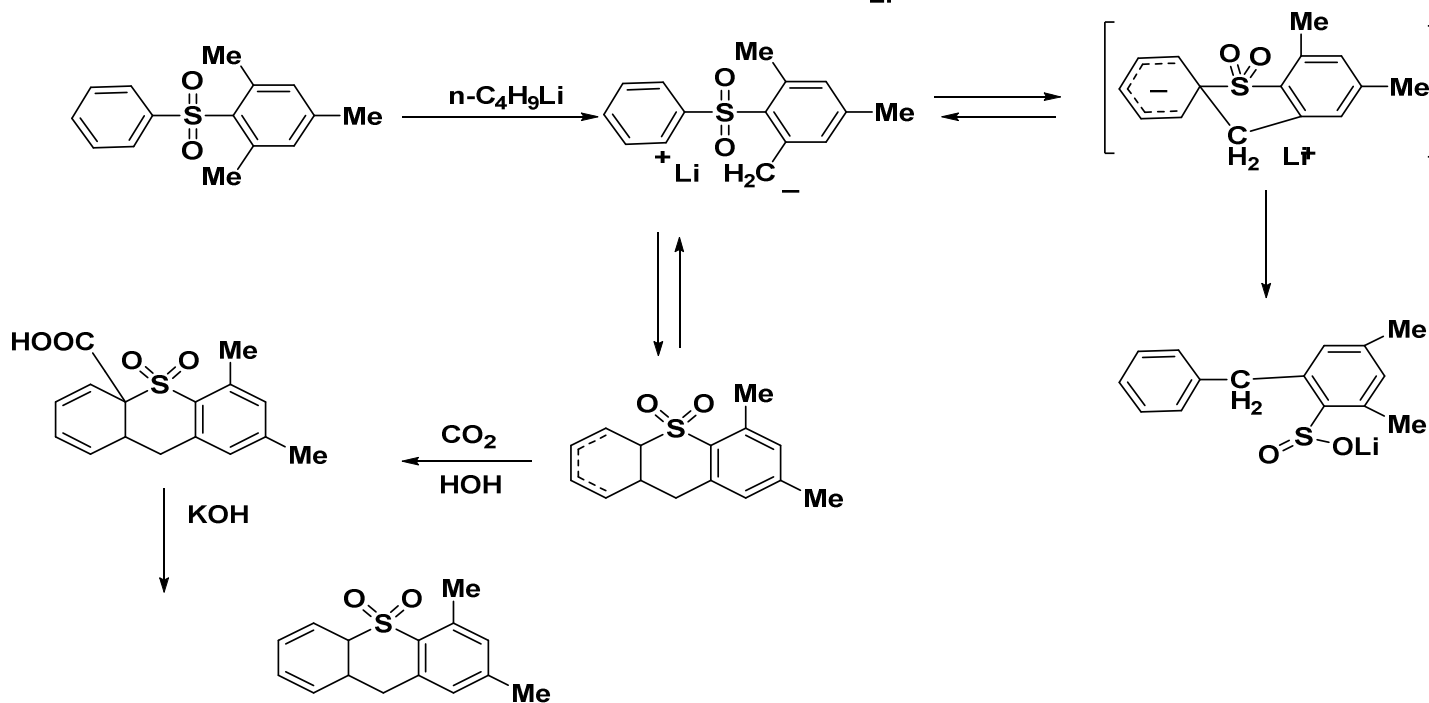
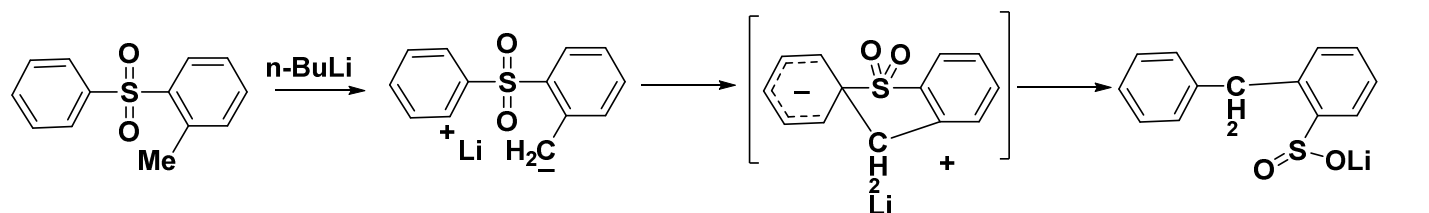
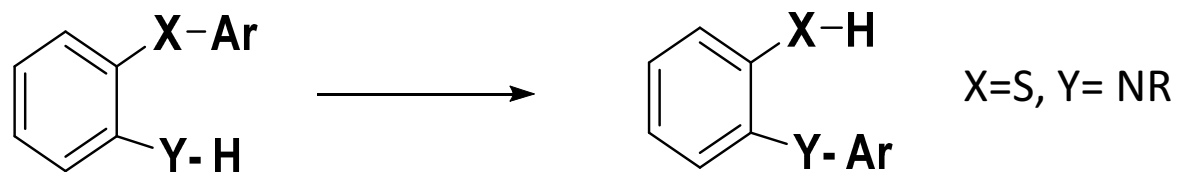


Перегрупування як варіант внутрішньомолекулярного нуклеофільного заміщення



Перегрупування Чепмена

Перегрупування Смайлса



Перегрупування Смайлса

