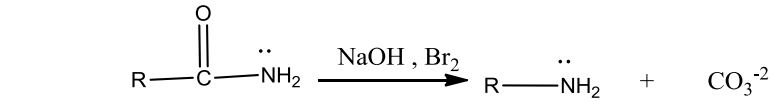
الهجرة الى نتروجين ناقصة للألكترون migration to electron –deicient nitrogen

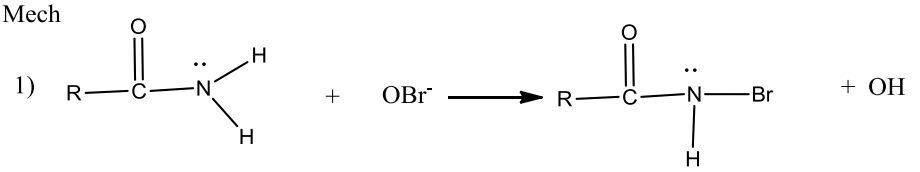
هي اعادة ترتب تشمل هجرة مجموعة الألكيل(R) او الفنيل(Ph)مع مزدوجهاالألكتروني الى ذرة نتروجين ناقصة للألكترونات مثل نترين $R\text{-}\ddot{\underset{\ddot{}}{N}}$, $R_2\overset{\oplus}{N}$

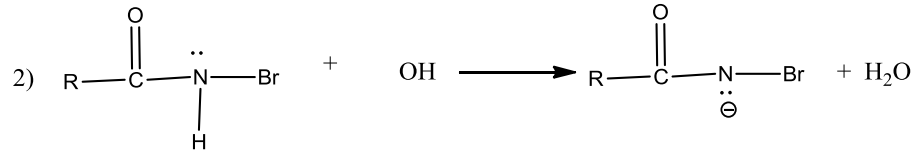
تفاعل هوفمان Hofmann reaction

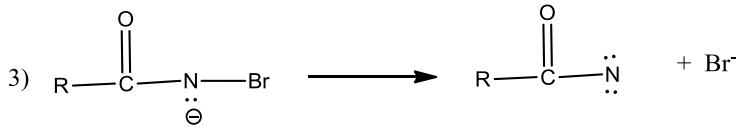
هو تفاعل تحضير الأمينات amines من الأميدات amides يحوي ذرة كاربون واحدة بفعل الهايبروميت القاعدي (OBr^-)

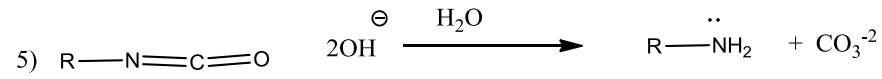


Mech

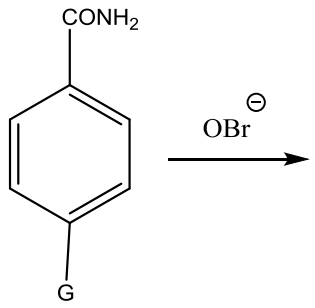






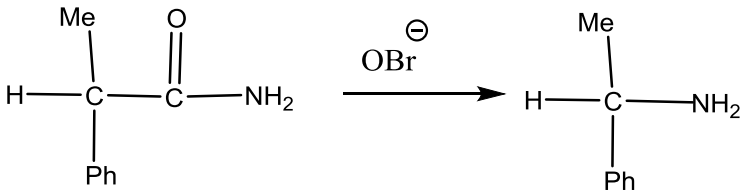


س :- اكمل تفاعل



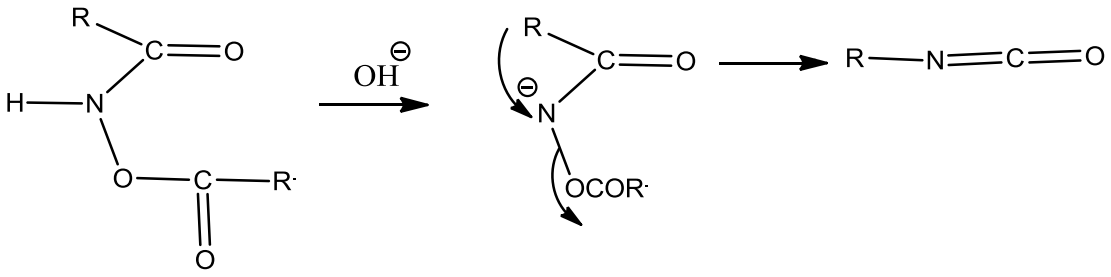
$G= -OCH_3 > -CH_3 > -H > -Cl > -NO_2$

س :- اكتب ميكانيكية التفاعل



هناك مجموعة تفاعلات مقاربة جدا التفاعل هوفمان تشمل جميعها على تكوين الوسطي isocyanate

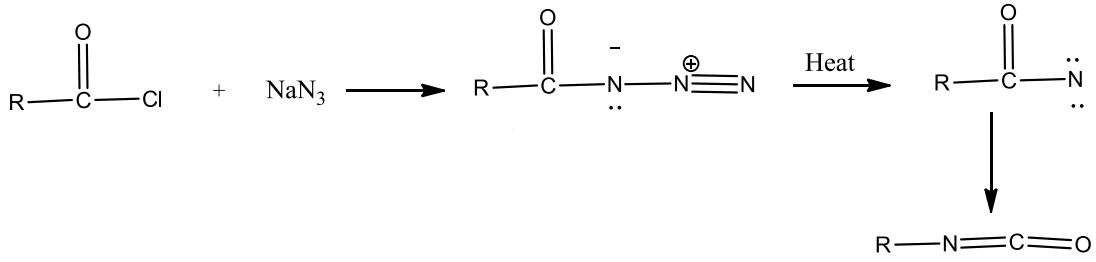
1- اعادة ترتب لوسن (rearrangement) Lossen reaction:



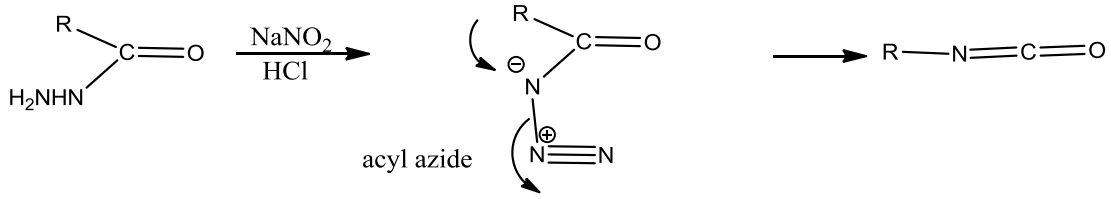
o- acyl-hydroxamic acid

2- اعادة ترتب كورتيس Curtius reaction (rearrangement):

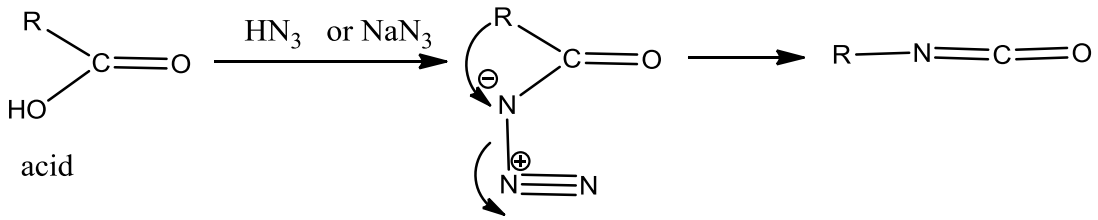
هو تفاعل أسد كلورايد(RCOCl) مع صوديوم أزايد NaN_3 للحصول على أسيل أزايد $RCON_3$ والذي يتم تسخينه ليعطي الأمين



كذلك من تفاعل حامض هايدروزويك مع حامض النتروز

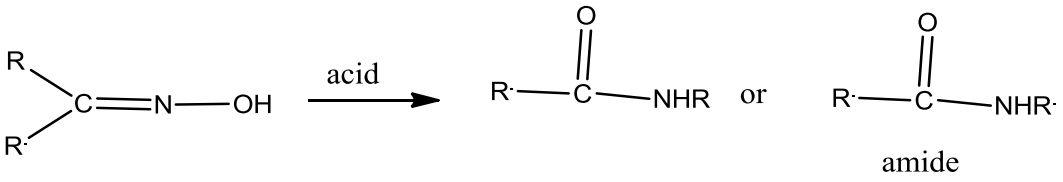


3- تفاعل شمت Schimdt reaction:



4- اعادات ترتب بكمان Bekmann rearrangement

هو تفاعل اعادة ترتب فيه ترحل مجموعة الألكيلR من ذرة كاربون الى ذرة نتروجين في الكيتوكزيمات(Ketoximes) لتعطي اميداتمعوضة N-substituted amides



س :- كيف يسرع التفاعل ؟

ج :- بكواشف حامضية مثل BF_3 , PCl_5 , P_2O_5 , SO_3 , $SOCl_2$, H_2SO_4

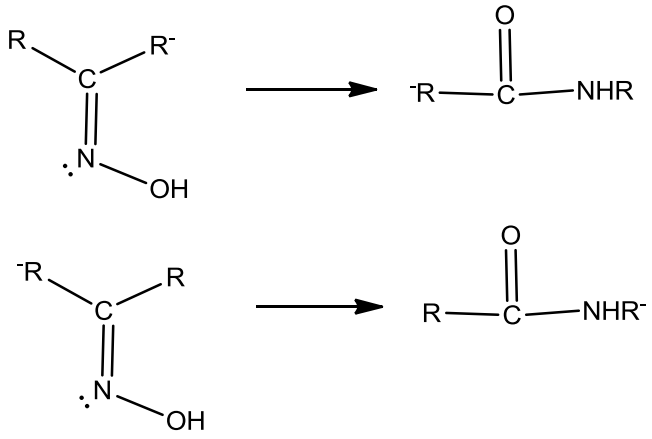
س :- يعد ترتب بكمان من أشهر اعادات الترتب ؟

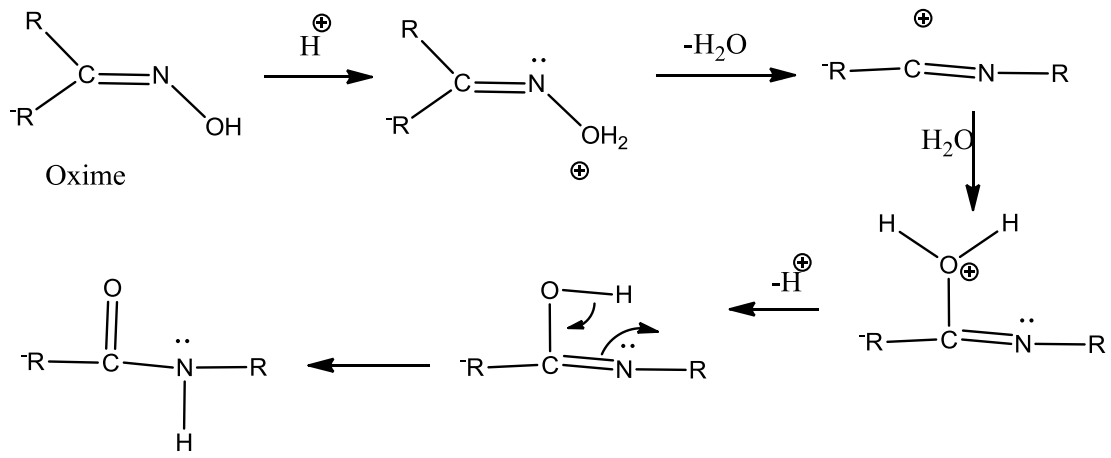
ج :- لأن طبيعة المجاميع R , R^- (واهبة ام دافعة للألكترونات) لاتتحكم بالهجرة

س :- من يحدد هجرة المجاميع R , R^- في الأوكزيمOxime ؟

ج :- التوزيع الفراغي لجزيئة Oxime هو الذي يحدد ذلك حيث ان المجموعة R التي هي ضدية (anti) الى مجموعة OH هي التي تهاجر من الكاربون الى النتروجين

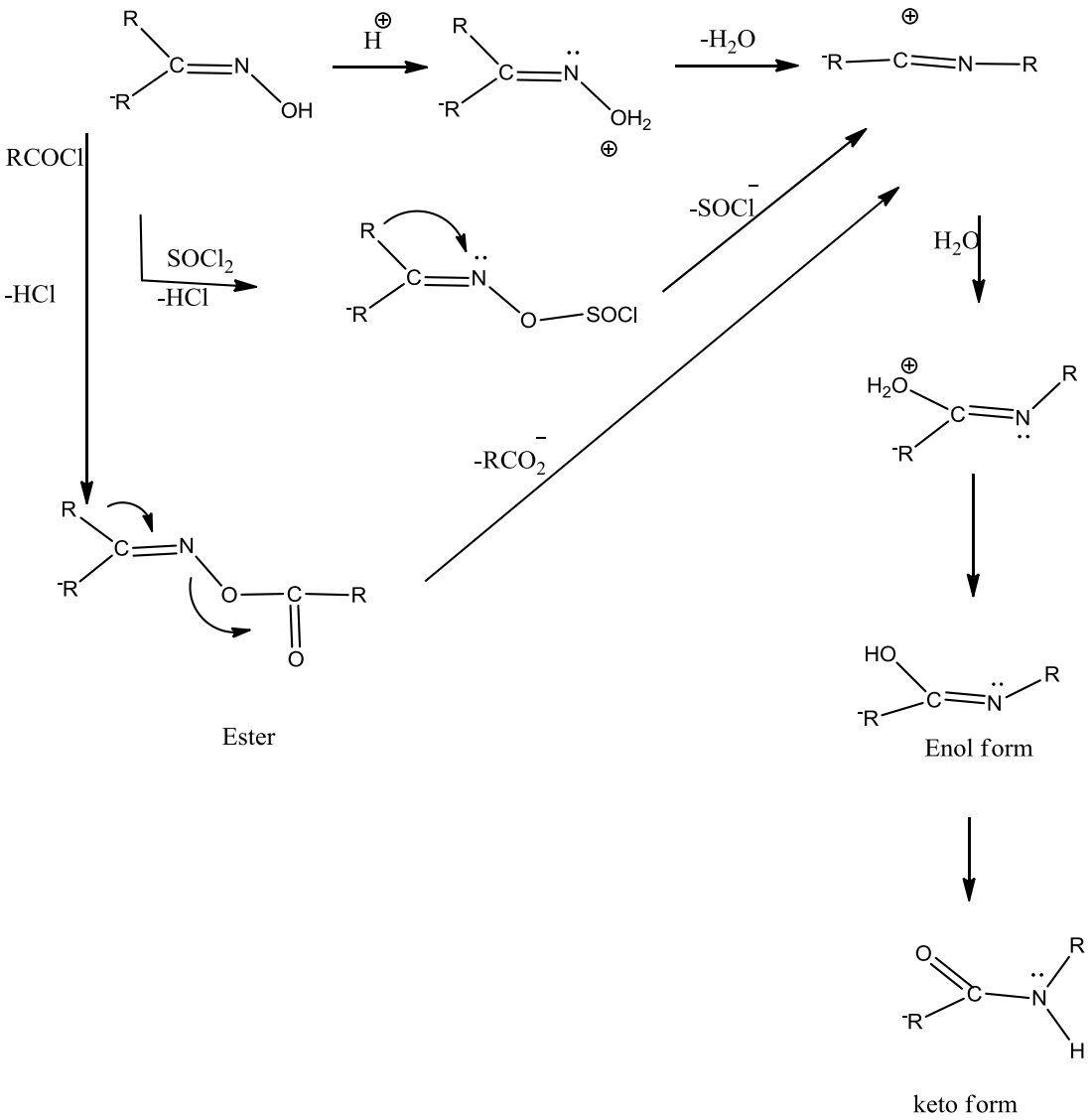
مثال/





س :- ماذايجب أن تشتمل ميكانيكية اعادة الترتب لبكمان ؟

ج :- يجب ان تشتمل فقدان مجموعة OH في الأوكزيم وذلك بالبرتنة لتحويلها من مجموعة مغادرة صعبة الى مجموعة مغادرة سهلة .


RCOCl
-HCl
SOCl2
-HCl
-SOCl
H2O
-RCO2
Ester
Enol form
keto form