

## Diels-Alder 反應에 對한 理論的 研究(第一報)

遷移狀態의 安定化 에너지와 孤立分子의 共鳴 에너지間의 相關關係

洪永錫 · 朴柄珏

慶北大學校師範大學化學科

(1971. 8. 14. 接受)

### Theoretical Studies of Diels-Alder Reaction(Part I). Correlation between the Stabilization Energies of the Transition States and the Resonance Energies of the Isolated Systems

Young Suek Hong\* and Byung Kak Park

Department of Chemistry, Kyung Pook National University, Taegu, Korea

(Received. Aug. 14 1971)

**Summary** The stabilization energies by interconjugations at the transition states in various Diels-Alder reactions were calculated. It has been found that the stabilization energies are inversely proportional to resonance energies of isolated molecules of polyene and heterocyclic system before reactions.

It has been noted that the resonance energies of dienes are smaller than those of dienophiles in two different molecules. Therefore, the possibility of charge-transfer from dienes to dienophiles is hinted.

#### 序 論

Diels-Alder型 附加反應의 反應機構는 아직 分明하지 않고 現在도 이 反應이 라디칼(radical)의 反應이나 혹은 이온(ion)의 進行되느냐, 그리고 同時附加의 二階段附加이나하는 點에 대하여 理論的 實論的으로 많은 論議가 進行되고 있다.

Brown<sup>1,2</sup>은 이 機構를 라디칼反應이라 생각하고 이 反應에 對한 遷移狀態의 模型을 생각하여 소위 파라국제화에너지(para localization energy)라는 量을 導入하여 實驗事實을 說明하고자 하였다.

이 외에도, 靜的方法, 局在化法<sup>3</sup> 등으로 diene의 어느 位置가 dienophile의 攻擊을 받느냐를 잘 豫言해 주고 있다.<sup>4</sup>

그리고 Fukui氏는 이 Diels-Alder反應은 基質(substrate)이나 試藥(reagent)이 모두 共軛系이므로 反應位置사이에 相互關聯이 있으리라 생각하고, 이들 두  $\pi$ 電子系 化合物의 相互作用에 의한 非局在化에너지(delocalization energy)를 求해서 Diels-Alder反應理論에 適用하였다<sup>5,6</sup>.

Fukui氏는 diene의 最高被占軌道와 dienophile의 最低空軌道사이에 對稱性이 存在함을 밝히고, 이와 같이 對稱이 되도록 하면 反應이 일어난다는 原子사이의 非局在化 에너지가 크게된다는 事實을 밝혔다.

그러나 위에 열거한 方法들로서는 反應이 일어날 位置는 豫測할 수 있으나 反應機構를 明確히 밝히기는 어렵다. 換言하면, 위의 어떠한 方法의 尺度로서도 라디칼反應이나 또는 이온反應이나를 決定하기란 不可能하다.

一般적으로 芳香族置換反應은 試藥이 라디칼

이나, 혹은 이온이냐에 따라서 分類되지만, Diels-Alder反應을 일으키는 化合物은 라디칼도 이온도 아니기 때문에 여러 芳香族置換反應에서 처럼 간단한 分類는 不可能하다. 따라서 本論文에서는 Diels-Alder反應의 機構를 규명하기 위한 첫 段階로서 diene와 dienophile의 性質을 파악하기 위하여 反應遷移狀態에서의 安定化에너지와 孤立系의 共鳴에너지를 對應시킨 結果, 이들 두 에너지사이의 明確한 相關關係가 있음을 發見하였으며, 몇가지 새로운 事實을 알게 되었다.

### 計 算

많은 共軛系化合物들이 Diels-Alder反應에 依한

附加反應을 일으키지만, 그 가운데서도 1,3-butadiene, 1,3,5-hexatriene, furan, pyrrole 및 benzene 등의 polyene系化合物과 hetero고리型化合物, 그리고 ethylene, acrolein 및 maleic anhydride등 간단하면서도 興味를 주는 化合物에 對하여 調査하였다. 다만 polyacene系化合物에 對한 研究는 本論文에서는 除外되었으나 계속해서 實施하고자 한다.

分子의 電子狀態의 計算 本論文에서의 모든 計算은 單純 Hückel法에 依한 計算이며 furan, pyrrole 및 acrolein의 固有值 및 그 係數는 각각 Table 1에 나타내었으며, maleic anhydride,<sup>7</sup> ethylene, 1,3,5-hexatriene, benzene 등은 文獻에서 발취하여 利用하였다.

Table 1. The eigen values and eigen vectors of furan, pyrrole and acrolein

#### (1) furan\*

eigen value	2.4580	1.4110	0.7662	-0.6690	-1.5662
eigen vector					
C <sub>1</sub>	0.8367	-0.4803	0.0000	0.2631	0.0000
C <sub>2</sub>	0.3193	0.2358	0.6153	-0.5852	-0.3484
C <sub>3</sub>	0.2190	0.5737	0.3484	0.3506	0.6153
C <sub>4</sub>	0.2190	0.5737	-0.3484	0.3506	-0.6153
C <sub>5</sub>	0.3193	0.2358	0.6153	-0.5852	0.3484

\* parameters; coulomb integral of atom O,  $\alpha_o = \alpha + 2\beta$   
resonance integral of bond C-O,  $\beta_{C-O} = 0.6\beta$  and  
coulomb integral of atom C bonded to atom O,  $\alpha_{C_{adj}} = \alpha + 0.2\beta$

#### (2) pyrrole\*\*

eigen value	2.3001	1.0000	0.6199	-1.3001	-1.6199
eigen vector					
C <sub>1</sub>	0.6498	0.5799	0.0000	0.4898	0.0000
C <sub>2</sub>	0.4296	0.0000	0.6014	-0.5695	-0.3697
C <sub>3</sub>	0.3301	-0.5799	-0.3697	0.2397	0.6014
C <sub>4</sub>	0.3301	-0.5799	-0.3697	0.2397	-0.6014
C <sub>5</sub>	0.4296	0.0000	-0.6014	-0.5695	0.3697

\*\* parameters;  $\alpha_N = \alpha + \beta$ ,  $\beta_{C-N} = \beta$ ,  $\alpha_{C_{adj}} = \alpha$

#### (3) acrolein\*\*\*

eigen value	2.8250	1.1152	-1.3850	-1.5920
eigen vector				
C <sub>1</sub>	0.0705	0.6046	0.6854	0.3994
C <sub>2</sub>	0.1993	0.6967	-0.2642	-0.6363
C <sub>3</sub>	0.4929	0.1983	-0.5835	0.6140
C <sub>4</sub>	0.8439	-0.3310	0.3459	-0.2417

\*\*\* parameters;  $\alpha_o = \alpha + 2\beta$ ,  $\beta_{C-O} = \sqrt{2}\beta$ ,  $\alpha_{C_{adj}} = \alpha$

安定化에너지 計算 두  $\pi$  電子系化合物的 相互作用에 依한 非局在化에너지를 求해서 이물Diels-Alder反應에 利用하였다.

Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 두 共軛系化合物이 두 位置( $r, s$  原子와  $r', s'$  原子)사이에서 相互作用해서  $\pi$  電子의 非局在化가 일어난다고 생각하고 이 때 두 共軛系化合物에 縮重準位가 없다고 가정하면, 非局在化에너지는 다음과 같이 攝動論으로 求해진다. 여기서 diene ( $R$  分子)와 dienophile( $S$  分子)사이에서 두 位置  $r, s, r', s'$ 는 各各 相互共軛하고, 이 때 그 사이의 共鳴에너지는  $\beta_{rs} = \beta_{r's'}$ 로 한다.

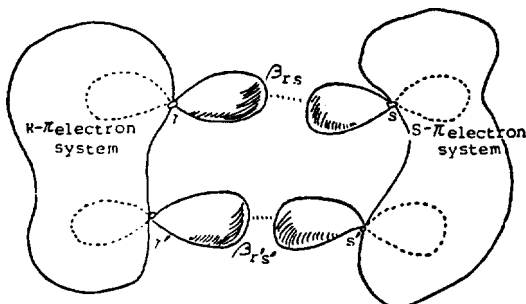


Fig. 1. Interconjugation between  $R-\pi$  electron and  $S-\pi$  electron system at the transition state

攝動項의 Hamiltonian을  $H'$  라하고 非攝動系의 波動函數 및 에너지를 各各  $\phi_i^0$  및  $E_i^0$ 라 하면, 섭동계의 에너지( $E_n$ )는 式(1)과 같이 表示된다.

$$E = E_i^0 + H'_{..} + \sum_j \frac{H'_{.j} H'_{.i}}{E_i^0 - E_j^0} \quad (1)$$

여기서,

$$H'_{..} = \int \phi_i^{0*} H' \phi_i^0 d\tau$$

$$H'_{.i} = \int \phi_i^{0*} H' \phi_i^0 d\tau$$

이고, 上式에서 實 波動函數, 實 가역연산자(Hermite)이면  $H'_{..} = H'_{.i}$ 이다. 그러므로 式(1)을 式(1)'로 고쳐 쓸수 있다.

$$E' = E_i^0 + H'_{nn} + \sum_{i \neq n} \frac{(H'_{.i})^2}{E_i^0 - E_i^0} \quad (1')$$

두 非攝動系의 分子  $R, S$ 의 分子軌道 에너지를 各各  $E_{R\mu}, E_{S\nu}$ 라 하면, 그 分子軌道는 式(2)와 같다.

$$\left. \begin{aligned} \phi_\mu &= \sum_i a_{\mu i} \phi_i \\ \psi_\nu &= \sum_j b_{\nu j} \phi_j \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

여기서  $\phi_i$ 는  $R$  分子의  $i$ 번째 原子軌道函數이며  $\phi_j$ 는  $S$  分子의  $j$ 번째 原子軌道의 函數이다.

攝動은 原子  $r$ 와  $s$  및  $r'$ 와  $s'$ 사이의 共鳴積分이 零에서  $\beta_{rs} (= \beta_{r's'})$ 까지 增加한다는 것으로 代表시킬 수 있으며, 섭동 Hamiltonian을  $H'$ 라하면 一次攝動에너지는 同一分子內의 攝動에너지,  $H'_{..}$ , 이므로 모두 0이되고  $R$  分子 및  $S$  分子의 二次섭동에너지를 각각 다음과 같이 얻는다.<sup>8</sup>

$$\left. \begin{aligned} \delta E_{R\mu}^2 &= \sum_j \frac{(a_{\mu r} b_{j s} + a_{\mu s} b_{j r'})^2 \beta_{rs}^2}{E_{R\mu} - E_{Sj}} \\ \delta E_{S\nu}^2 &= \sum_j \frac{(a_{\nu r} b_{j s} + a_{\nu s} b_{j r'})^2 \beta_{rs}^2}{E_{S\nu} - E_{Rj}} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

孤立分子  $R$  및  $S$ 의 全  $\pi$  電子에너지는

$$E = 2 \sum_{\mu} E_{R\mu} + 2 \sum_{\nu} E_{S\nu} \quad (4)$$

이므로 遷移狀態인  $R \cdots S$  (Fig. 1 참조)의 全  $\pi$  電子에너지  $E'$ 는 式(1)'와 式(3) 및 (4)를 利用하면 다음과 같이 式(5)를 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} E' &= 2 \sum_{\mu} E'_{R\mu} + 2 \sum_{\nu} E'_{S\nu} \\ &\approx 2 \sum_{\mu} E_{R\mu} + 2 \sum_{\mu} \delta E_{R\mu}^2 + 2 \sum_{\nu} E_{S\nu} + 2 \sum_{\nu} \delta E_{S\nu}^2 \\ &= E + 2 \sum_{\mu} \sum_{j} \frac{(a_{\mu r} b_{j s} + a_{\mu s} b_{j r'})^2 \beta_{rs}^2}{E_{R\mu} - E_{Sj}} \\ &\quad + 2 \sum_{\nu} \sum_{j} \frac{(a_{\nu r} b_{j s} + a_{\nu s} b_{j r'})^2 \beta_{rs}^2}{E_{S\nu} - E_{Rj}} \end{aligned} \quad (5)$$

여기서  $\frac{(a_{\mu r} b_{j s} + a_{\mu s} b_{j r'})^2 \beta_{rs}^2}{E_{R\mu} - E_{Sj}} = G_{\mu j}$ 로 정의하

면, 式(5)는

$$\begin{aligned} \Delta E = E' - E &= 2 \left( \sum_p^{\text{III}} \sum_r^{\text{III}} G_{pr} - \sum_p^{\text{II}} \sum_r^{\text{II}} G_{pr} \right) \\ &= 2 \left\{ \left( \sum_p^{\text{III}} \sum_r^{\text{III}} G_{pr} + \sum_p^{\text{II}} \sum_r^{\text{III}} G_{pr} \right) - \left( \sum_p^{\text{II}} \sum_r^{\text{II}} G_{pr} + \sum_p^{\text{III}} \sum_r^{\text{II}} G_{pr} \right) \right\} \\ &= 2 \left( \sum_p^{\text{III}} \sum_r^{\text{III}} G_{pr} - \sum_p^{\text{II}} \sum_r^{\text{II}} G_{pr} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

가 된다. 그리고  $E_{rs} - E_{sr} = (\lambda_{rs} - \lambda_{sr})\beta$ 이므로 이것을 식 (6)에代入하면

$$\Delta E = 2 \left( \sum_p^{\text{III}} \sum_r^{\text{III}} - \sum_p^{\text{II}} \sum_r^{\text{II}} \right) \frac{(a_{pr}b_{rs} + a_{sr}b_{rp})^2}{\lambda_{rs} - \lambda_{sr}} \left( \frac{\beta_{rs}}{\beta} \right) \quad (7)$$

이 된다.

### 結果 및 考察

上記式(7)에서 산출된  $\Delta E$  값이 非局在化에너지로서 遷移狀態에서의 安定化에너지에 해당된다. 이 安定化에너지는 活性化에너지와 關係가 있고, 安定化에너지가 크면 클수록 活性化에너지

치는 적어진다.

이와같은 方法으로 計算된  $\Delta E$  値와 孤立分子의 共鳴에너지들 Table 2에 記載하고 있다. 이때의 값은 diene의 最高被占軌道와 dienophile의 最低空軌道가 對稱을 이루도록하여 얻은 값이다.

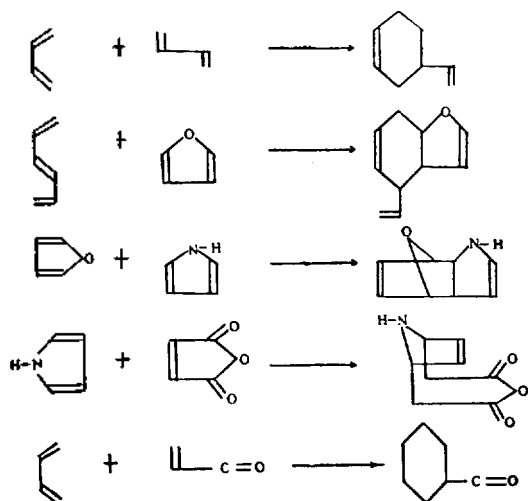
Table 2 의 各反應型은 다음 反應式에 準한다.

Table 2. The stabilization energies of Diels-Alder reaction at the transition states and the resonance energies of the isolated dienes and dienophiles

groups	diene	dienophile	stabilization energy (in $\frac{\beta_{rs}}{\beta}$ -unit)	resonance energy (in kcal/mole)	
				diene	dienophile
G1.	1. 3-butadiene	1. 3-butadiene	1. 7439	3. 5	3. 5
	1. 3. 5-hexatriene	1. 3. 5-hexatriene	1. 6474	7. 4*	7. 4*
	furan	furan	1. 5161	23	23
	pyrrole	pyrrole	1. 1247	31	31
	benzene	benzene	1. 0382	37	37
G2.	1. 3-butadiene	ethylene	1. 7888	3. 5	0
		1. 3-butadiene	1. 7439		3. 5
		1. 3. 5-hexatriene	1. 7365		7. 4
		furan	1. 6380		23
		pyrrole	1. 4437		31
	benzene	1. 3335	37		
	1. 3. 5-hexatriene	ethylene	1. 6858	7. 4	0
		1. 3-butadiene	1. 6718		3. 5
		1. 3. 5-hexatriene	1. 6474		7. 4
		furan	1. 5877		23
pyrrole		1. 3664	31		
1. 3-butadiene 1. 3. 5-hexatriene furan pyrrole benzene	1. 3-butadiene	1. 3-butadiene	1. 7439	3. 5	3. 5
		1. 3-butadiene	1. 6718	7. 4	
		1. 3-butadiene	1. 6274	23	
		1. 3-butadiene	1. 3280	31	
		1. 3-butadiene	1. 2862	37	

G 3.	1. 3-butadiene	maleicanhydride	2. 1692	3. 5	—
	1. 3. 5-hexatriene		2. 0441	7. 4	
	furan		1. 8057	23	
	pyrrole		1. 6404	31	
	1. 3-butadiene	acrolein	1. 7552	3. 5	—
	1. 3. 5-hexatriene		1. 6642	7. 4	
	furan		1. 6353	23	
	pyrrole		1. 4939	31	
G 4.	1. 3-butadiene	1. 3. 5-hexatriene	1. 7366	3. 5	7. 4
	1. 3. 5-hexatriene	1. 3-butadiene	1. 6718	7. 4	3. 5
	1. 3-butadiene	furan	1. 6380	3. 5	23
	furan	1. 3-butadiene	1. 6274	23	3. 5
	1. 3-butadiene	pyrrole	1. 4437	7. 4	31
	pyrrole	1. 3-butadiene	1. 3280	31	7. 4
	1. 3-butadiene	benzene	1. 3335	3. 5	37
	benzene	1. 3-butadiene	1. 2862	37	3. 5
	1. 3. 5-hexatriene	furan	1. 5877	7. 4	23
	furan	1. 3. 5-hexatriene	1. 5775	23	7. 4
	1. 3. 5-hexatriene	pyrrole	1. 3664	7. 4	31
	pyrrole	1. 3. 5-hexatriene	1. 3476	31	7. 4
	1. 3. 5-hexatriene	benzene	1. 2847	7. 4	37
	benzene	1. 3. 5-hexatriene	1. 2786	37	7. 4
	furan	pyrrole	1. 3836	23	31
	pyrrole	furan	1. 3386	31	23
	furan	benzene	1. 2591	23	37
	benzene	pyrrole	1. 2129	37	23
pyrrole	benzene	1. 1215	31	37	
benzene	pyrrole	1. 1165	37	31	

\* The resonance energy value of 1. 3. 5-hexatriene is the delocalization energy calculated from  $\beta=7$ , and the observed resonance energy (3. 5kcal/mole) and the delocalization energy of 1. 3-butadiene.



그리고 Table 2의 여러 反應型의 大部分이 實際 實驗的으로 가능한 것들이나 pyrrole과 benzene 은 이 反應을 일으키기 상당히 어렵다는 事實이 여러 文獻<sup>9, 10, 11, 12, 13</sup>에 報告되어 있다.

上記의 여러 反應型의 遷移狀態에서의 安定化 에너지와 孤立分子의 共鳴에너지를 比較함에 있어, Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 이들 反應을 네개의 그룹(group)으로 區分하였다.

G1群은 diene과 dienophile이 같은 化合物인 경우, 즉 二量體(dimer)를 이루는 경우이다. 共鳴에 1치가 클수록 安定化에너지는 감소하여 Diels-Alder反應이 일어나기 어렵다는 것을 나타 내고 있다.

G2群은 一定한 diene에 여러가지 다른 dienophile를 바꾸어 가며 組合시킨 경우다. dienophile의 共鳴에너지가 클수록 安定化에너지는 감소하고 있다.

G3群은 一定한 dienophile에 여러가지 diene을 Table 2의 各 反應型은 다음 反應式에 準한다. 바꾼 경우이다. 이 亦是 diene의 共鳴에너지가 클수록 反應이 일어나기 容易함을 나타내고 있다.

G4群은 特定한 diene과 dienophile끼리들 서로 바꾸어 比較한 경우이다. 여기서 볼수 있는 바와 같이, 서로 比較된 두 反應中에서 diene의 共鳴에너지가 dienophile의 共鳴에너지 보다 적은 쪽이 安定化에너지가 크다는 것을 알수 있다.

G1群에서 G4群끼리의 모든 反應을 總括적으로 살펴보면,

첫째, 反應遷移狀態에서의 安定化에너지와 反應物質들의 孤立系에서의 共鳴에너지는 서로 逆比關係가 있음을 알았다. 換言하면, 反應하기 前의 孤立分子의 共鳴에너지가 크면, 그 化合物 自體는 安定(resonance stabilization)하기 때문에 遷移狀態에서의 두 分子間의 相互作用(相互共鳴)에 의한 非局在化가 일어나기 容易할 것이므로 安定化에너지가 적어질 것이다. 이 두 에너지간의 逆比關係는 Fig. 2에 잘 나타나고 있다. 實際로 butadiene은 比較的 溫和한 條件下에서 反應이 일어나며, benzene이나 Pyrrole이 相當히 激烈한 條件下에서도 反應을 일으키지 않는데 反하여 furan은 쉽게 重合을 일으킨다고 보고한 文獻<sup>14</sup>과도 一致한다. 特히 遷移狀態에서의 安定化에너지가 매우 낮은 benzene은 一般的인 Diels-Alder反應의 溶媒로 使用할 程度로 非反應的이다<sup>15</sup>. 또한 dienophile로 maleic anhydride를 使用했을 경우의 pyrrole의 反應은 正常的인 Diels-Alder反應이 아닌 一種의 置換反應을 일으키며<sup>10, 11, 12</sup> 그리고, pyrrole과 同一한 共鳴에너지(31 kcal/mole)를 갖고 있는 thiophene도 이 物質 自體의 共鳴에 의한 安定化때문에 maleic anhydride와도 反應을 일으키지 않는다는 報文이 있다<sup>16, 16</sup>.

둘째로, Table 2의 G4群에서 보는 바와 같이 共鳴에너지가 적은 쪽이 diene으로 큰 쪽이 dienophile로 作用할 경우가 安定化에너지가 크

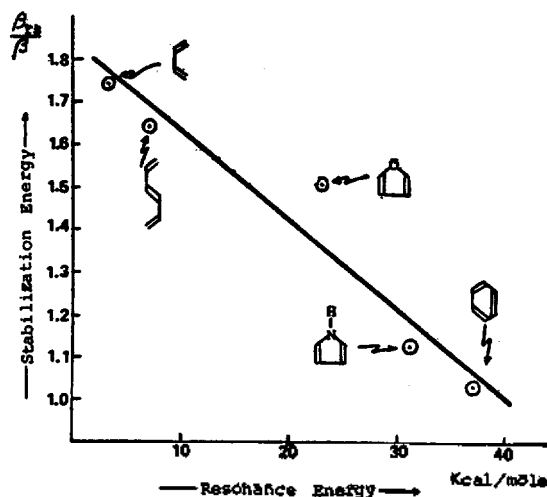


Fig. 2. The correlation between the stabilization energy and the resonance energy of dimerization by Diels-Alder reaction.

기때문에 優先反應일 것이라는 點이다.

이 事實은 diene의 이온化電位(ionization potential)가 dienophile의 그것보다 적다는 事實과 相通한다.<sup>4</sup>

反應遷移狀態에서 두 反應分子의 相互共鳴에 의한  $\pi$  電子의 非局在化가 共鳴에너지 및 이온化電位가 적은 쪽에서 容易하게 일어날 수 있다는 뜻이다. 바꾸어 말하면, diene이 dienophile보다 反應位置에서의  $\pi$  電子雲의 柔軟性(softness)이 크다고 볼수 있기 때문에 diene에서 dienophile쪽으로 電荷移動(charge transfer)의 可能性을 어느程度 暗示하고 있지 않나 생각된다.

이 사실은 diene에 電子反撥基(electron releasing group)가 있고 dienophile에 電子吸引基(electron attracting group)가 있으면 反應이 더욱 容易하다는 實驗的 事實<sup>17</sup>과 어떤 關聯이 있을 것으로 생각된다. 그리고 이러한 생각과 Diels-Alder反應이 進行하는 途中에 反應混合物속에서 一時的으로 색깔(transient color)이 나타난다는 實驗的 사실<sup>18</sup>들로 미루어 보아서, 이 反應은 遷移狀態에서 擬似分子錯物(pseudo molecular complex)의 形成을 거쳐서 進行된다고 생각된다.

遷移狀態의 安定化에너지,  $\Delta E_{sta}$ , 는 反應速

度에 直接的으로 關係가 있는 量으로서 反應速度를 取扱할때는 溶媒效果(solvent effect)를 考慮해 주어야 하지만, 本論文에서는 相對的인 反應의 可能性을 調査하는 것이므로 isolated approximation으로서  $\delta\Delta S^{\ddagger} \approx 0$  즉  $\delta\Delta F^{\ddagger} = \delta\Delta H^{\ddagger}$  라는 가정하에 이루어 졌다.

### 引用 文 獻

- (1) R. D. Brown, *Quart. Rev.* 6, No. 1, 63(1952)
- (2) R. D. Brown, *J. Chem. Soc.* 691, 2730 (1950)
- (3) M. Dewar *J. A. C. S.* 74 3431 3357 (1952)
- (4) K. Fukui, "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology", P. O. Lödin et. al., Academic Press, Inc., New York, p. 513 (1964)
- (5) K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 1076 (1961)
- (6) *ibid.*, 35, 33 (1962).
- (7) 황보명환, 이익춘 *大韓化學會誌* 第13卷 第4號 p. 273 (1969).
- (8) M. J. S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry" Mc-Graw Hill, Inc. p. 19 (1969).
- (9) R. Adams et al, "Organic Reaction" Vol. IV, John Wiley & Sons Inc, p 38 (1948).
- (10) Diels-Alder et al, *Ann.*, 470, 62 (1929).
- (11) *ibid.*, 486, 211 (1931).
- (12) *ibid.*, 498, 1 (1932).
- (13) R. Adams et al "Organic Reaction" Vol. IV John Wiley and Sons Inc, p. 44~56 (1948).
- (14) Backmann, "Organic Chemistry" Mc-Graw Hill Book Comp-Inc, p. 335(1945).
- (15) Diels, *Ber.*, 69A, 195 (1936).
- (16) R. Adams et al, "Organic Reaction" Vol. IV, John Wiley and Sons Inc p. 36-37(1948).
- (17) P. Sykes, "A Guide Book to Mechanism in Organic Chemistry" (ii) Diels-Alder Reaction in Chap. 6. Longmans, Green and Comp. Ltd, London (1961) 久保田尚 譯 有機反應機構(下) 東京化學同人 p. 156(1965).
- (18) Kuhn and Wagner-Jauregg. *Ber.*, 63, 2662(1930).
- (19) Littmann, *J. A. C. S.*, 58, 1316(1936).