

In einem weitem Versuch wurden vor dem Erhitzen 0,5 g Zinkchlorid zugesetzt. Die analoge Aufarbeitung ergab 0,15 g umkrystallisiertes Nitroso-indolin (X) oder 42% der Theorie.

3,895; 3,625 mg Subst. gaben 9,281; 8,655 mg CO₂ und 1,816; 1,688 mg H₂O
 1,453; 1,678 mg Subst. gaben 0,245; 0,279 cm³ N₂ (15,7°, 723 mm; 16,1°, 729 mm)
 C₈H₉ON₂ Ber. C 64,85 H 5,44 N 18,91%
 Gef. „ 65,02; 65,16 „ 5,22; 5,21 „ 18,97; 18,83%

In einem andern Versuch wurde 0,5 g Ausgangsmaterial (VIII) mit 0,5 g Zinkchlorid 30 Min. auf 200° erhitzt. Die Aufarbeitung und Nitrosierung ergab in diesem Falle gelbliche Nadeln vom Smp. 155—157°, die sich in Wasser lösten und sowohl beim Erwärmen mit Salzsäure wie beim trockenen Erhitzen auf dem Spatel eine plötzliche Gasentwicklung zeigten. Vermutlich wurde das Ausgangs-Amin bei der mässigen Temperatur von 200° durch Zinkchlorid als Komplex stabilisiert und durch die Nachbehandlung in eine Diazoaminoverbindung übergeführt.

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

41. Recherches sur l'électrolyse avec le courant ondulé. IV. Observations sur le comportement des anodes de platine poli dans l'électrolyse de solutions utilisées en vue de la préparation du perborate

par E. Briner et E. Löwy.

(8 II 45)

Dans les précédentes recherches¹⁾ sur l'électrolyse des solutions d'acide sulfurique en vue de la production d'ozone, on a établi les conditions dans lesquelles la superposition d'un courant alternatif au courant continu (courant ondulé) exerce une action favorable sur les rendements. Il faut, pour cela, que l'intensité maximum du courant alternatif soit telle que le changement de polarité de l'anode ne se produise pas ou ne se produise que pendant une faible durée²⁾. Dans ces mémoires, on a souligné aussi les variations très marquées que subissent les rendements suivant l'état de l'anode de platine.

C'est ainsi que la formation d'une pellicule rouge-brun constituée, comme l'avait déjà reconnu Ruer³⁾, par un mélange de sulfate et de peroxyde de platine, coïncide avec une forte diminution et même un arrêt de la production d'ozone. Dans cette publication²⁾, l'effet de la pellicule avait été rapproché de la forte atténuation — découverte et étudiée par E. Müller⁴⁾ — de l'action réductrice à la cathode lorsque celle-ci est recouverte d'une pellicule d'oxyde de chrome, no-

¹⁾ E. Briner, H. Paillard et R. Haefeli, Helv. **26**, 913 (1943); E. Briner et A. Yalda, Helv. **26**, 1162 et 1829 (1943).

²⁾ E. Briner et A. Yalda, Helv. **26**, 1162 (1943).

³⁾ Z. physikal. Ch. **44**, 81 (1903).

⁴⁾ Z. El. Ch. **5**, 469 (1899) et **8**, 909 (1902).

tamment dans l'électrolyse des chlorures alcalins en vue de la production des hypochlorites et des chlorates. Rappelons encore que le courant alternatif, agissant seul, donne lieu, plus ou moins rapidement, au dépôt, sur le platine poli, d'une couche de noir de platine, qui est également défavorable à la production d'ozone. Des constatations semblables de diminution de rendement et d'arrêt du phénomène chimique ont été également observées¹⁾ dans l'étude d'une réduction cathodique: celle de la nitro-urée en semicarbazide, lorsque, dans certaines conditions expérimentales, on superpose au continu un courant alternatif d'une intensité suffisante.

Que se passe-t-il alors quand on opère avec une anode de platine poli dans une électrolyse en solution alcaline? Comme sujet d'études, nous avons choisi, en raison de son intérêt pratique, l'électrolyse de solutions de carbonate de sodium et de borate de sodium, selon la composition préconisée par *Arndt*²⁾ pour l'obtention de perborate, ce corps se formant — ainsi qu'on l'admet — à partir de l'eau oxygénée. Des essais ont également été faits avec un courant ondulé sur un électrolyte contenant de l'acide borique et de la soude caustique aux concentrations utilisées par *Bürgin*³⁾ et *Klemenc*⁴⁾ dans leurs recherches portant également sur l'emploi de courants ondulés.

Notre étude a consisté à comparer les rendements du courant en oxygène actif en employant soit du courant continu seul, soit du courant continu auquel on a superposé un courant alternatif à 11, 33, 50 et 1800 cycles/seconde. Nous avons utilisé, pour la plupart des essais, le dispositif à deux électrodes décrit dans les mémoires antérieurs et dont les caractéristiques seront rappelées plus loin. Mais, d'autres auteurs ayant eu recours à un montage avec 3 électrodes: une cathode et deux anodes, nous avons aussi procédé à quelques mesures avec cette disposition.

Les résultats de nos essais, qui seront exposés plus loin dans la partie expérimentale, ont montré que, contrairement à ce qui avait été constaté dans la production de l'ozone, la superposition d'un courant alternatif au courant continu ne donne lieu, en aucun cas, à une amélioration du rendement mesuré sur le continu. Les rendements diminuent d'abord faiblement avec l'accroissement de l'intensité maximum du courant alternatif superposé, puis, dès que celle-ci est supérieure à l'intensité continue — ce qui signifie que l'anode devient cathode pendant une partie de la période du courant alternatif — le rendement diminue fortement; il s'annule même, tout au

¹⁾ *E. Briner* et *H. Hoefler*, *Helv.* **26**, 913 (1943).

²⁾ *Z. El. Ch.* **28**, 263 (1922).

³⁾ Thèse Berlin (1911).

⁴⁾ *Z. El. Ch.* **49**, 141 (1943); *G. Heinrich* et *A. Klemenc*, *Z. El. Ch.* **49**, 471 (1943); *A. Klemenc* et *G. Heinrich*, *Z. El. Ch.* **49**, 493 (1943).

moins aux basses fréquences, lorsque l'intensité maximum de l'alternatif dépasse suffisamment l'intensité continue. D'autre part, de même qu'on l'a constaté dans les recherches faites sur la production de l'ozone, le fort abaissement du courant et son annulation coïncident avec l'apparition, sur l'anode, d'une pellicule rouge-brun; l'étude de celle-ci, dans le cas de la production de l'ozone, a d'ailleurs fait l'objet d'une recherche spéciale¹⁾. Cependant, nous avons reconnu que ces fortes diminutions du rendement, de même que la formation de la pellicule sur l'anode, exigent une intensité du courant alternatif d'autant plus forte que la fréquence est plus élevée. C'est ainsi qu'à la fréquence 1800 cycles/seconde, même à une intensité maximum du courant alternatif trois fois supérieure à celle du courant continu, on n'a enregistré qu'une diminution modérée du rendement, sans apparition de la pellicule anodique. Dans le cas de la formation d'ozone²⁾, on avait fait une constatation semblable pour cette même fréquence de 1800 cycles/seconde.

Dans tous ces phénomènes, on doit admettre que le facteur temps nécessaire à l'accomplissement des processus doit jouer un rôle; c'est d'ailleurs en partie pour l'étude de l'action de ce facteur que des recherches méthodiques sur l'électrolyse avec courant ondulé ont été entreprises dans ce laboratoire. En effet, comme le montre la discussion des résultats exposés dans la partie expérimentale, tout se passe comme si une inversion de polarité de l'anode était nécessaire à l'intervention d'un phénomène entravant la production de l'oxygène actif. Dans les présents essais, comme dans ceux relatifs à la formation de l'ozone, ce phénomène est le dépôt d'une pellicule sur l'anode de platine poli.

Les durées d'inversion de la polarité, établies par les graphiques dont il sera question plus loin, diminuent avec la fréquence, mais elles augmentent avec l'intensité du courant alternatif superposé. Ainsi, pour atteindre une certaine durée d'inversion, le courant alternatif doit être d'autant plus intense que la fréquence est plus élevée; c'est bien le sens de nos observations. Néanmoins, comme il ressort de nos mesures, l'intensité du courant alternatif ne compense que partiellement l'élévation de la fréquence, qui exerce par elle-même une action favorable sur la production de l'oxygène actif en entravant la formation du dépôt pelliculaire.

Nos observations ont mis en évidence, une fois de plus, le rôle prépondérant joué par la nature de l'électrode. En effet, en se servant d'une anode de zinc, les phénomènes sont tout à fait différents, ainsi que l'ont montré les auteurs qui ont été cités plus haut (*Bürgin, Klemenc*). Ils ont constaté en effet que les rendements en oxygène

¹⁾ E. Briner et A. Yalda, *Helv.* **26**, 1829 (1943).

²⁾ E. Briner et A. Yalda, loc. cit.

actif s'améliorent lorsqu'on augmente l'intensité du courant alternatif superposé; et, d'autre part, la formation d'une pellicule brun-noir sur l'anode est en rapport avec cette amélioration, comme l'a plus spécialement montré *Klemenc*, qui insiste beaucoup sur l'intervention de cette pellicule qui, selon lui, est un oxyde de zinc¹).

Dans quelques électrolyses faites sur des solutions fortement alcalines de borate de sodium, nous avons pu reconnaître aussi, de notre côté, l'influence favorable d'un accroissement de l'intensité du courant alternatif superposé, associée avec la production de la pellicule signalée et étudiée par *Klemenc*.

Les observations exposées dans ce mémoire, ainsi que les commentaires qui les accompagnent, montrent la grande complexité que peuvent revêtir, dans bien des cas, les processus électrochimiques aux électrodes.

Partie expérimentale.

Le dispositif expérimental destiné à l'obtention des courants ondulés et à l'électrolyse avec ces courants a été décrit dans les mémoires précédents cités au début de cet article. Comme dans les recherches antérieures, nous avons opéré avec le courant continu seul ou avec superposition d'un courant alternatif à fréquence 11, 33, 50 et 1800 cycles/sec. La fréquence 50 est fournie par le réseau, les fréquences 11, 33 et 1800 par des alternateurs. Le schéma du dispositif électrique figure ci-dessous, avec une légende explicative.

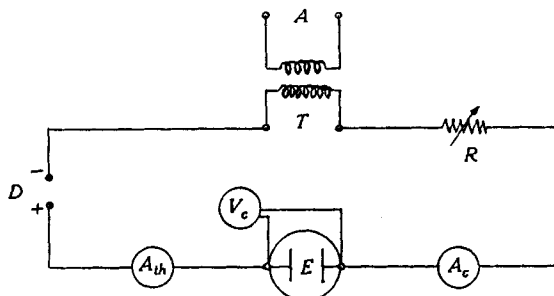


Fig. 1.

D = dynamo, A = alternateur, T = transformateur, A_c = ampèremètre, courant continu, A_{th} = ampèremètre thermique, E = électrolyseur, V_c = voltmètre, courant continu, R = résistance.

Nous rappelons que nous employons, comme source de courant continu, une petite dynamo (indiquée par D dans la figure) à la place d'une batterie d'accumulateurs, le passage dans celle-ci d'un courant alternatif superposé au continu provoquant à la longue une diminution d'adhérence des masses actives des plaques; il a été reconnu d'ailleurs que les effets produits en utilisant le courant de la dynamo étaient identiques.

¹) Sur l'importance, au point de vue des processus anodiques, de la formation et des caractères des couches d'oxyde de zinc formées sur l'anode, nous renvoyons aux importants mémoires consacrés à cette question par *K. Huber*, *Helv.* **26**, 1037 et 1253 (1943) et **27**, 1442 (1944).

Dans quelques essais, nous avons aussi eu recours à un dispositif avec trois électrodes dans l'électrolyseur (une cathode et deux anodes, entre lesquelles circule le courant alternatif), semblable à celui utilisé par certains des auteurs cités plus haut.

Tous les essais ont été faits dans un électrolyseur immergé dans un bain de glace additionné de sel. Un serpentín en verre parcouru par un courant d'eau froide était placé dans l'électrolyte. Dans ces conditions, la température du bain n'a pas varié par trop au cours de l'électrolyse.

Nous avons utilisé comme anode une lame de platine poli de $4,5 \times 1,5$ cm. et comme cathode une lame de nickel de $17,5 \times 5,1$ cm. Dans tous ces essais, la densité de courant à l'anode a été de 20 amp./dm². L'électrolyte, d'un volume de 250 cm³, avait la composition suivante, préconisée par *Arndt*¹⁾: 30 gr. borax, 324 gr. Na₂CO₃ · 10 H₂O, 0,1 gr. K₂Cr₂O₇ par litre. L'oxygène actif a été dosé par titrage au permanganate. Les principaux résultats enregistrés sont consignés dans le tableau ci-après. Dans celui-ci, t désigne les températures (valeurs extrêmes) de l'électrolyte; E les tensions totales (valeurs extrêmes) aux bornes de l'électrolyseur; I_c l'intensité du courant continu; I_{tot} l'intensité totale; I_a l'intensité efficace du courant alternatif; I_m l'intensité maximum du courant alternatif. Toutes ces densités étant données en ampères, I_a, I_c et I_m sont reliés par:

$$I_{tot} = \sqrt{I_a^2 + I_c^2} \quad \text{et} \quad I_m = I_a \sqrt{2}$$

C désigne le rendement en oxygène actif en gr./litre; R_c le rendement du courant en %; n la fréquence en cycles/sec.

Les séries d'essais ont été faites avec du courant continu ou avec des courants ondulés, en faisant varier l'intensité du courant alternatif. La durée de chaque électrolyse a été de 2 heures, temps qui a été reconnu nécessaire pour obtenir un bon rendement en travaillant avec le courant continu seul.

Comme on le voit par ces résultats, les rendements du courant obtenus avec le courant ondulé (les rendements du courant sont calculés sur le courant continu) sont toujours inférieurs à ceux qui ont été atteints avec le courant continu seul. Toutefois, la superposition de l'alternatif au continu a déterminé une diminution marquée de la tension du continu aux bornes de l'électrolyseur.

Le tableau montre d'une façon nette les particularités³⁾ mentionnées dans la première partie de cet article, à savoir la diminution pouvant aller jusqu'à l'annulation du rendement de production en oxygène actif, dès que le courant alternatif comporte une intensité maximum (I_m) supérieure à celle du continu (I_c). Dans ces conditions, l'anode devient cathode pendant un temps d'autant plus long que I_m dépasse davantage I_c.

Tout se passe dans ces essais comme si un phénomène, lié avec la superposition du courant alternatif au continu et entravant finalement la production d'oxygène actif, avait besoin, pour s'accomplir, d'une certaine durée en rapport avec celle de l'inversion de polarité de l'anode. Si, en effet, la durée d'inversion, pour une intensité maximum donnée de l'alternatif, diminue bien avec la fréquence, elle augmente en revanche, pour une fréquence donnée, avec I_m. L'accroissement de I_m est donc bien de nature à compenser l'élévation de fréquence. C'est bien ce qui a été observé dans nos mesures, puisque l'annulation de la production d'oxygène actif nécessite une intensité I_m plus forte lorsqu'on élève la fréquence. Mais cette compensation n'est que partielle, car les durées absolues d'inversion sont plus faibles aux fréquences élevées, même aux intensités accrues du courant alternatif superposé.

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Voir, pour la justification de ces formules, *E. Briner et H. Hoefler, Helv. 26, 913 (1943)*.

³⁾ Ce qui nous dispense de publier les courbes que nous avons tracées sur ces résultats et qui mettent ces particularités graphiquement en évidence.

Tableau I.

t	E	I _c	I _m	I _{tot}	C	R _c	Observations
<i>courant continu seul</i>							
9 —10	8,6—8,9	1,35	—	—	1,114	34,56	
9,5—10,5	8,5—9	1,35	—	—	1,098	34,06	
<i>courant alternatif, n = 11</i>							
12 —15	7,5—7,7	1,35	0,529	1,4	0,984	30,52	
11 —17	7,3—8,5	1,35	0,928	1,5	0,972	30,15	
11 —17,5	7,0—7,7	1,35	1,340	1,65	0,062	1,92	
11,5—17	7,1—7,8	1,35	1,680	1,8	0	0	
<i>courant alternatif, n = 33</i>							
11 —14	7,4—7,9	1,35	0,529	1,4	1,080	33,50	
8,5—11	7,7—7,9	1,35	0,928	1,5	1,016	31,51	
11 —16,5	7,4—8,2	1,35	1,340	1,65	0,974	30,21	
9 —11	8,5—8,1	1,35	1,51	1,72	0,640	19,85	apparat. d'une couche brune sur les bords de l'anode
11,5—17,5	7,5—8,2	1,35	1,68	1,8	0,254	7,88	couche brune plus marquée
11 —13	8,1—7,5	1,35	2,81	2,4	0	0	couche brune très marquée
<i>courant alternatif, n = 50</i>							
10 —12,5	8,6—7,9	1,35	0,529	1,4	1,010	31,33	
12 —14,5	8 —7,6	1,35	0,529	1,4	0,994	30,83	
11 —14	7,5—7,9	1,35	0,928	1,5	1,057	32,79	
10 —17	7,9—7,2	1,35	1,34	1,65	1,034	32,07	
11 —18	8,1—7,1	1,35	1,68	1,8	0,382	11,85	apparat. de la couche brune
15 —18	7,6—8	1,35	2,81	2,4	0	0	couche brune marquée
<i>courant alternatif, n = 1800</i>							
14 —15,5	7,8—7,6	1,35	0,529	1,4	0,988	30,65	
14 —17	7,6—7,1	1,35	0,928	1,5	0,994	30,83	
12,5—16,5	7,9—7,5	1,35	1,34	1,65	1,032	32,01	
13 —16	8,0—7,7	1,35	1,68	1,8	1,024	31,76	
10 —16	8,1—7,1	1,35	2,46	2,2	0,914	28,35	
12 —13,5	7,8—7,7	1,35	3,31	2,7	0,950	29,47	
17 —18	8,0—7,7	1,35	4,72	3,6	0,756	23,45	

Pour évaluer ces durées, nous avons construit des graphiques semblables à celui figurant dans un précédent mémoire déjà cité¹⁾. A l'aide de ces graphiques, on a évalué la fraction de la période durant laquelle il y a l'inversion de polarité à l'anode. Ainsi, pour l'intensité I_m = 1,68, la fraction de la période durant laquelle l'anode est cathode est de $\frac{1}{5}$; la durée absolue d'inversion pour la fréquence n = 11 est alors de $\frac{1}{5} \times \frac{1}{11} = \frac{1}{55}$ de seconde. Dans ces conditions, d'intensité et de fréquence, l'électrolyse n'a plus donné d'oxygène actif. Mais en portant la fréquence à n = 50, aux mêmes valeurs de I_c et de I_m, la durée d'inversion étant toujours $\frac{1}{5}$ de période, la durée absolue d'inversion est de $\frac{1}{5} \times \frac{1}{50} = \frac{1}{250}$ de seconde. Or, ici, on a enregistré encore la formation d'oxygène actif, malgré la brièveté de l'inversion. Pour arrêter cette formation, il a fallu élever l'intensité I_m jusqu'à 2,8, ce qui correspond à une durée d'inversion de $\frac{1}{3}$ de période, soit à une durée absolue d'inversion de $\frac{1}{150}$ de seconde. En portant la fréquence à n = 1800, même

¹⁾ E. Briner et H. Hoefler, Helv. 26, 913 (1943), p. 919.

en élevant considérablement l'intensité I_m , il n'a pas été possible de réaliser l'annulation de la production d'oxygène actif.

Ainsi, à côté de la durée d'inversion, qui joue un certain rôle, l'élévation de fréquence a son effet propre dans ce sens que, si elle est assez forte, elle fait obstacle au phénomène qui provoque la cessation de production de l'oxygène actif.

Quant à ce phénomène, on est en droit d'admettre qu'il s'agit du dépôt d'une pellicule rouge-brun sur l'anode. En effet, comme on l'a noté dans le tableau, l'apparition, puis le développement de cette pellicule, est bien en parallèle avec la forte diminution, puis l'annulation de la production d'oxygène actif.

Ainsi qu'on l'a rappelé plus haut, des constatations du même ordre — elles ne sont cependant pas complètement identiques — ont déjà été faites pour la production de l'ozone au moyen du courant ondulé¹⁾. Là encore, la formation d'un dépôt pelliculaire est concomitante avec l'arrêt de production de l'ozone. Mais, en élevant la fréquence, le dépôt ne se manifeste plus et l'on enregistre encore la production d'ozone.

Essais avec l'électrolyseur à trois électrodes.

En nous servant du dispositif indiqué plus haut, comportant trois électrodes, une cathode et deux anodes de platine ($4,5 \times 1,5$ cm.), nous avons fait deux essais, l'un à la fréquence $n = 50$, l'autre à la fréquence $n = 1800$. Les résultats sont consignés dans le tableau II.

Tableau II.

n	t	E	I_e	I_m	C	R_c
50	4,5—8	6,5—7,6	1,35	1,34	0,142	4,41
1800	8 —12	7,6—8	1,35	1,34	0,818	25,37

On voit qu'à $n = 50$, les rendements sont passablement plus faibles que ceux observés avec le dispositif à deux électrodes; dans cet essai, l'anode de platine s'est recouverte d'une légère pellicule brune. A la fréquence $n = 1800$, les rendements, tout en étant toujours inférieurs à ceux obtenus précédemment, en sont cependant plus rapprochés; dans ces conditions, il n'a pas été observé de dépôt sur l'anode.

Essais avec anode de zinc.

Ce sujet ayant été traité d'une manière approfondie par d'autres auteurs déjà cités plus haut et aux mémoires desquels nous renvoyons, nous nous sommes limités à quelques essais, destinés à nous fournir des éléments de comparaison. Ils ont été effectués avec les dispositifs à deux ou trois électrodes, le bain ayant la composition indiquée par *Bürgin*²⁾: 5 mol. NaOH + 1 mol. H_3BO_3 (c'est-à-dire 200 gr. NaOH + 62 gr. H_3BO_3) dans 1 litre.

Les résultats de ces essais nous ont montré que, comme il a été reconnu dans les travaux auxquels il vient d'être fait allusion, la production d'oxygène actif est associée à la formation d'une pellicule brune-noire (qui est de l'oxyde de zinc, selon *Klemenc*) sur l'anode; c'est donc le contraire de ce que nous avons constaté en nous servant d'anodes de platine poli, pour lesquelles le dépôt pelliculaire est défavorable. Pour les anodes de zinc, nous avons reconnu la nécessité, pour obtenir de l'oxygène actif, d'opérer avec des intensités alternatives suffisamment élevées.

Nous avons enregistré aussi, avec le dispositif à trois électrodes, des rendements meilleurs qu'avec deux électrodes, alors que nous avons observé le contraire dans nos essais avec des anodes de platine poli.

¹⁾ Voir *E. Briner* et *A. Yalda*, loc. cit.

²⁾ Loc. cit.

RÉSUMÉ.

Faisant suite aux recherches précédentes sur la production de l'ozone par électrolyse de solutions d'acide sulfurique avec du courant ondulé, on a étudié — toujours en utilisant des électrodes de platine poli — la formation d'oxygène actif dans des solutions alcalines de composition propre à la préparation de perborate.

Contrairement à ce qui a été constaté pour la production de l'ozone, la superposition d'un courant alternatif au courant continu n'a pas donné lieu à des améliorations de rendement. En revanche, en augmentant, au-dessus de la valeur correspondant à l'inversion de polarité de l'anode, l'intensité maximum du courant alternatif, on a relevé, comme dans les essais sur la formation de l'ozone en solution acide, une diminution, voire même une annulation du rendement, associée à la formation d'une pellicule sur l'anode.

Ainsi, l'action des pellicules sur les anodes de platine poli se manifeste en sens contraire de ce qui a été reconnu par d'autres auteurs ayant opéré aussi avec du courant ondulé et en se servant d'anodes de zinc; dans ce dernier cas, le dépôt pelliculaire s'est montré indispensable à la production d'oxygène actif dans de bonnes conditions de rendement.

Laboratoires de Chimie technique, théorique
et d'Electrochimie, Université de Genève.

42. Über Gallensäuren und verwandte Stoffe.

33. Mitteilung¹⁾.

Derivate der Cholsäure

von R. Grand und T. Reichstein.

(19. I. 45.)

Vor einiger Zeit wurden vereinfachte Methoden zur Bereitung verschiedener Ester der Desoxycholsäure beschrieben²⁾, die auch zur Gewinnung entsprechender Derivate der Nor-³⁾, Bisnor-⁴⁾ und Ätio-desoxycholsäure⁵⁾ brauchbar sind. Wir haben in gleicher Weise auch Abkömmlinge der Cholsäure bereitet. Da diese Versuche zeitweilig

¹⁾ 32. Mitteilung vgl. *J. von Euw, T. Reichstein, Helv. 27, 1851 (1944).*

²⁾ *T. Reichstein, M. Sorkin, Helv. 25, 797 (1942).*

³⁾ Vgl. eine später erscheinende Mitteilung von *Lardon und Reichstein.*

⁴⁾ *A. Lardon, T. Reichstein, Helv. 27, 713 (1944).*

⁵⁾ *A. Lardon, T. Reichstein, Helv. 26, 607 (1943); V. Wenner, T. Reichstein, Helv. 27, 965 (1944).*