

## RÉSUMÉ.

1<sup>o</sup> L'étude du système ternaire  $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  a conduit à l'établissement du diagramme de solubilité à 50°. A cette température, le nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  est la seule phase solide. A 50°, 100 g d'acide nitrique anhydre dissolvent 157,7 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

2<sup>o</sup> Dans le système ternaire  $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$ , nous avons construit, pour 50°, les courbes de saturation du phosphate monoammonique et du phosphate diammonique.

3<sup>o</sup> Disposant des résultats de 75 essais de saturation concernant le système quaternaire  $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{PO}_4^{---} - \text{H}_2\text{O}$  à 50° et ses systèmes ternaires limites, nous avons établi le diagramme de solubilité de ce système quaternaire dans les domaines de saturation de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .

Laboratoire de Chimie minérale et analytique  
de l'Université de Lausanne.

## 57. Zur Kenntnis der elektrolytischen Abscheidung von Metallpulvern.

5. Mitteilung\*).

### Über den Kupferoxydulgehalt von elektrolytisch hergestellten Kupferpulvern

von N. Ibl, K. Killer und G. Trümpler.

(26. I. 56.)

Bei der Elektrolyse von Kupfersalzlösungen erfolgt der Übergang von der kompakten<sup>1)</sup> zu einer unzusammenhängenden, pulverförmigen Abscheidung beim Überschreiten des Grenzstromes der Diffusion. Die Eigenschaften der oberhalb der Grenzstromdichte erhaltenen Pulver hängen dabei wesentlich von den Elektrolysebedingungen ab, namentlich von der Konzentration der elektrolysierten Lösung. Aus sehr verdünnten Kupfersulfatlösungen wird beispielsweise ein sehr fein verteiltes, dunkelbraun bis schwarz aussehendes Pulver erhalten, während im Falle konzentrierterer Lösungen der Niederschlag bedeutend grobkörniger ist und eine rötliche Farbe aufweist<sup>2)</sup>.

\*) Vorangehende Mitteilungen: Helv. **37**, 1149 (1954); **36**, 2023 (1953); **35**, 363 (1952); **33**, 1370 (1950).

<sup>1)</sup> Eine eingehende Behandlung des Problems der Elektrokristallisation von Metallen findet sich neuerdings bei: *H. Fischer*, Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen (Berlin 1954); *Z. Elektrochem.* **59**, 612 (1955); *W. Lorenz*, *Z. Naturforsch.* **9a**, 716 (1954).

<sup>2)</sup> *N. Ibl*, Helv. **37**, 1149 (1954).

Neben dem Verteilungsgrad stellt der Oxydgehalt eine wichtige Eigenschaft der elektrolytisch hergestellten Metallpulver dar. So enthalten Kupferpulver, welche aus nicht angesäuerten Kupfersalzlösungen abgeschieden werden, grössere oder kleinere Beimengungen von Kupferoxydul<sup>3-11</sup>). Eingehendere Untersuchungen über diese Erscheinung sind namentlich von *Foerster & Seidel*<sup>3)</sup>, *Kudra* und Mitarbeitern<sup>4-6)</sup> und *Chalyi*<sup>7)</sup> durchgeführt worden. Die Bildung des Kupferoxyduls hat man sich nach *Foerster & Seidel* so vorzustellen, dass bei der Elektrolyse an der Kathode aus den Cu<sup>++</sup>-Ionen zuerst nur Cu<sup>+</sup>-Ionen gebildet werden, die sich durch Hydrolyse teilweise zu Kupferoxydul umsetzen. *Kudra* und Mitarbeiter sowie *Chalyi* stellten auf Grund röntgenographischer Untersuchungen eine starke Abhängigkeit des Kupferoxydulgehaltes der Niederschläge von der Art der Anionen der elektrolysierten Kupfersalzlösungen fest. So enthielten Pulver, die aus Kupfernitrat-, Kupfersulfat- und Kupferchloridlösungen abgeschieden wurden, 40–45%, 25–30% und 10–15% Kupferoxydul. Nach der von *Kudra* aufgestellten Theorie sind diese unterschiedlichen Kupferoxydulgehalte in erster Linie durch die verschiedenen oxydativen Eigenschaften der Anionen zu erklären. Letztere wirken während der Elektrolyse oxydierend auf die Pulver, und zwar haben die Nitrationen die grösste, die Chloridionen dagegen die kleinste Wirkung. *Kudra* stützte diese Auffassung von der Oxydation der Niederschläge auch auf Beobachtungen an anderen Metallen (Zn, Cd, Ag).

Der Einfluss anderer Versuchsgrössen, wie etwa der Konzentration des Elektrolyten, der Stromdichte und der Elektrolysedauer auf den Kupferoxydulgehalt von Kupferpulvern ist bis jetzt nicht untersucht worden, obschon gerade diese Variablen den Verteilungsgrad der Niederschläge in starkem Masse beeinflussen. Im Zusammenhang mit einer Untersuchung über die Eigenschaften von elektrolytisch hergestellten Kupferpulvern schien es daher wünschenswert, die Abhängigkeit des Kupferoxydulgehaltes von diesen Variablen näher zu prüfen.

<sup>3)</sup> *F. Foerster & O. Seidel*, Z. anorg. allg. Chem. **14**, 106 (1897).

<sup>4)</sup> *K. N. Ivanov & O. K. Kudra*, Z. Fiz. Chim. **6**, 469 (1935); Mem. Inst. Chim. Akad. Sci. Ukrain SSR **1**, 299 (1935); Chem. Abstr. **30**, 2115<sub>5</sub>, 3330<sub>7</sub> (1936); J. Phys. Chem. **40**, 769 (1936).

<sup>5)</sup> *O. K. Kudra & S. Rozhenko*, Zapiski Inst. Chim. Akad. Nauk Ukr. SSR **8**, 33 (1946); Chem. Abstr. **48**, 10454<sub>1</sub> (1954).

<sup>6)</sup> *O. K. Kudra & E. Gitman*, Die elektrolytische Abscheidung von Metallpulvern (Kiev 1952), Seite 23 ff.

<sup>7)</sup> *V. Chalyi*, Izvest. Akad. Nauk SSR, Ser. Fiz. **17**, 195 (1953); Chem. Abstr. **47**, 11047<sub>b</sub> (1953).

<sup>8)</sup> *G. Maitak*, Zapiski Inst. Chim. Akad. Nauk SSR **7**, 527 (1941); Chem. Abstr. **37**, 3350<sub>9</sub> (1943).

<sup>9)</sup> Vgl. auch *M. Lemarchands & L. Convers*, Ann. univ. Lyon Sci. Sect. **B 1**, 82 (1936).

<sup>10)</sup> Vgl. auch *A. Nicol*, Thèse de l'Université de Paris (1947); C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **222**, 382 (1946).

<sup>11)</sup> Vgl. auch *A. Sancelme*, Thèse de l'Université de Paris (1953); C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **234**, 1007 (1952).

### Experimenteller Teil<sup>12)</sup>.

1. Elektrolysezelle. Die Versuche wurden in Anlehnung an die Arbeiten von *Ivanov & Kudra*<sup>4)</sup> gemacht. Als Elektrolysezelle wurde ein 400-cm<sup>3</sup>-Becherglas verwendet. Es standen zur Verfügung 2 zylindrische Platin-kathoden von 0,145 cm und 1,0 cm Durchmesser. Die Anode bestand aus einem grossflächigen, zylinderförmigen Reinstkopperblech. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt.

2. Röntgen-Aufnahmen. Die qualitative Zusammensetzung der Pulver wurde mit Hilfe von Pulveraufnahmen bestimmt. Es konnten stets nur Kupfer und Kupferoxydul als Bestandteile der Niederschläge nachgewiesen werden. Kupferoxyd wurde in keinem Fall beobachtet.

3. Die Bestimmung des Kupferoxydulgehaltes der Pulver erfolgte nach dem Wasserstoffreduktionsverfahren. Die in Fig. 1 schematisch dargestellte Anordnung ist eine Abwandlung der von *Nitsche & Waibel*<sup>13)</sup> beschriebenen Apparatur.

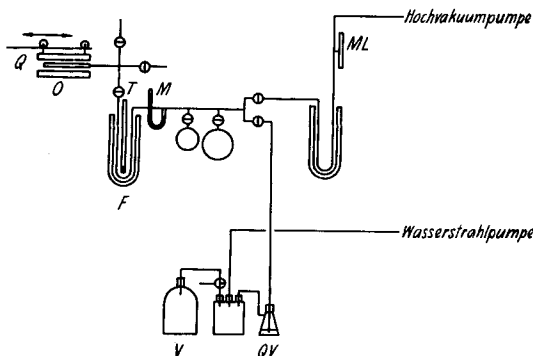


Fig. 1.

Schema der Analysenapparatur.

Q Quarzrohr O Ofen F Wasserfalle T Thermometer M Quecksilbermanometer  
QV Quecksilberventil V Gefäss ML Mac-Leod-Manometer

Das Pulver wurde im Quarzrohr Q mit reinstem trockenem Wasserstoff bei 900° reduziert. Nach beendeter Reduktion wurde der Wasserstoff mit einer Wasserstrahlpumpe über das Quecksilberventil QV abgezogen und das gebildete Wasser in der Wasserfalle F ausgefroren. Um in dieser kleine Strömungsgeschwindigkeiten sicherzustellen, wurde parallel zur Apparatur das Gefäss V mit evakuiert. Die letzten Reste Wasserstoff wurden mit einer Hochvakuumpumpe entfernt. Das in der Wasserfalle F kondensierte Wasser wurde darauf in der hochevakuierten Apparatur verdunsten gelassen. Aus dem Wasserdampfdruck, dem Volumen der Apparatur (3 Bereiche) und der Temperatur konnte die Wassermenge und daraus der Kupferoxydulgehalt der Pulver berechnet werden.

Die Genauigkeit der Methode wurde durch Testanalysen von analysenreinem Kupfer- und Bleioxyd sorgfältig geprüft. Die kleinste bestimmbare Wassermenge betrug 0,03 mg.

4. Versuchsplanung und Durchführung der Versuche. Die Versuche wurden nach statistischen Versuchsplänen durchgeführt und die Ergebnisse nach den Regeln der Varianzanalyse ausgewertet<sup>14)</sup>.

<sup>12)</sup> Nähere Angaben über die Untersuchungsmethodik und die Versuchsergebnisse finden sich bei *K. Küller*, Dissertation ETH. (1956).

<sup>13)</sup> *E. Nitsche & F. Waibel*, Wiss. Veröff. Siemens-Werke **15**, 87 (1936).

<sup>14)</sup> Eine ausführliche Beschreibung der Versuchsplanung mit griechisch-lateinischen Quadraten und der Auswertung der Versuchsergebnisse findet man beispielsweise bei *C. A. Bennett & N. L. Franklin*, *Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry* (1954), S. 526; vgl. auch *A. Linder*, *Planen und Auswerten von Versuchen* (1953), S. 61.

a) *Versuche mit 0,1-m. Kupfersulfatlösung.* Der Einfluss der Variablen

Stromdichte . . . . .	i
Elektrolysedauer . . . . .	t
Behandlungsweise der Pulver nach Elektrolyseunterbruch . . . . .	B
Versuchstag . . . . .	d

auf den Kupferoxydulgehalt der Pulver wurde nach dem folgenden Versuchsplan (griechisch-lateinisches Quadrat<sup>14</sup>) studiert. Die in Tab. 1 angegebenen Zahlen entsprechen den verschiedenen Niveaus der einzelnen Variablen. Beispielsweise wurde der mit einem Stern bezeichnete Versuch mit der 3. Stromdichte, der 5. Elektrolysedauer, am 2. Versuchstag mit der 1. Behandlungsweise durchgeführt.

**Tabelle 1.**  
Versuchsplan.

t \ i	1	2	3	4	5
1	22	54	45	33	11
2	43	31	12	24	55
3	14	25	53	41	32
4	51	42	34	15	23
5	35	13	21*)	52	44

Die äquidistant gewählten Niveaus der Variablen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Bei der Behandlungsweise der Pulver wurden nur zwei Methoden geprüft, so dass einzelne Niveaus wiederholt werden mussten. Bei der Behandlungsweise 1 wurde das Pulver nach Elektrolyseunterbruch sofort abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und über Nacht im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Bei der Behandlungsweise 2 wurde der Niederschlag nach Elektrolyseunterbruch noch 15 Min. im Elektrolyt liegen gelassen; die weitere Behandlung entsprach derjenigen unter 1.

**Tabelle 2.**  
Niveaus der Variablen.

Niveau	1	2	3	4	5	
Stromdichte . . .	40	100	160	220	280	mA/cm <sup>2</sup>
Elektrolysedauer .	5	12	19	26	33	Minuten
Behandlungsweise	2	2	1	2	1	

Die gefundenen Kupferoxydulgehalte (Gewichtsprozente) sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

**Tabelle 3.**  
Versuchsergebnisse.

t \ i	1	2	3	4	5	Mittel
1	12,2	7,4	6,2	5,2	3,6	6,92
2	7,0	5,6	1,8	2,0	2,0	3,68
3	4,0	1,9	1,8	3,2	3,1	2,80
4	3,3	3,9	2,7	1,0	1,5	2,48
5	4,1	1,9	0,8	1,0	2,2	2,00
Mittel	6,12	4,14	2,66	2,48	2,48	

Die statistische Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgte durch mehrfache Streuungszerlegung und Vergleich der *Fisher*'schen Quotienten mit tabellierten  $F_{0.01}$ -Werten. Dabei erwiesen sich die Stromdichte und die Elektrolysedauer als signifikante Variable. Dagegen wurde keine signifikante Abhängigkeit des Kupferoxydulgehaltes von der Behandlungsweise der Pulver gefunden. Das gleiche gilt auch vom Versuchstag<sup>15)</sup>. Die Abhängigkeit des Kupferoxydulgehaltes der Pulver von den beiden signifikanten Variablen ist in Fig. 2 dargestellt.

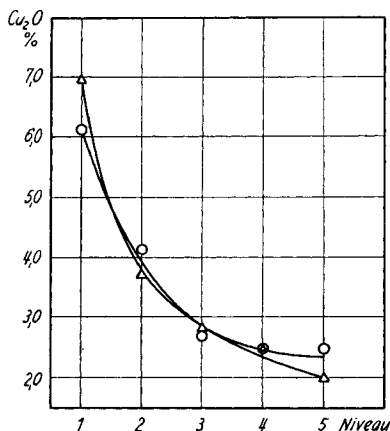


Fig. 2.

Cu<sub>2</sub>O-Gehalt in Funktion von i und t.

Δ Elektrolysedauer      ○ Stromdichte

b) *Versuche mit 0,005-m. Kupfersulfatlösung.* In dieser Versuchsserie wurde der Einfluss der Variablen

Stromdichte . . . . . i  
 Elektrolysedauer . . . . . t  
 Versuchstag . . . . . d

nach einem analogen Versuchsplan, wie er in Tab. 1 angegeben ist, untersucht (Niveaus der einzelnen Variablen s. Tab. 4, Versuchsergebnisse s. Tab. 5).

**Tabelle 4.**  
Niveaus der Variablen.

Niveau	1	2	3	4	5	
Stromdichte . . .	10	20	30	40	50	mA/cm <sup>2</sup>
Elektrolysedauer .	5	10	15	20	25	Minuten

Die statistische Auswertung ergab, dass keine der Variablen einen signifikanten Einfluss auf den Kupferoxydulgehalt der Pulver hat. Die Werte von Tab. 5 lassen jedoch erkennen, dass bei dieser Versuchsserie die Streuungen grösser waren als bei den Versuchen mit 0,1-m. Lösungen.

<sup>15)</sup> Als Beispiel für die Nützlichkeit der Berücksichtigung des Versuchstages als Kontrollvariable sei erwähnt, dass bei einer Versuchsserie die an einem bestimmten Tag gemessenen Kupferoxydulgehalte eine signifikante Abweichung aufwiesen. Die Nachprüfung ergab, dass an diesem Tag die Pulver nicht vollkommen trocken waren, weil das Phosphorpentoxyd nicht mehr genügend aktiv war.

**Tabelle 5.**  
Versuchsergebnisse.

t \ i	1	2	3	4	5	Mittel
1	32,4	28,6	22,8	31,0	32,1	29,38
2	29,3	22,9	30,8	17,8	25,3	25,22
3	33,6	22,4	26,1	20,1	23,7	25,18
4	22,5	23,5	10,3	10,3	26,2	18,56
5	23,3	14,8	27,2	21,0	25,8	22,42
Mittel	28,22	22,44	23,44	20,04	26,62	

Wie ein erster Blick auf die Versuchsergebnisse zeigt, ist der Kupferoxydulgehalt der aus den 0,005-m. Lösungen abgeschiedenen Pulver beträchtlich grösser als derjenige der Niederschläge aus den 0,1-m. Lösungen. Es stellt sich allerdings die Frage, ob der Vergleich der Kupferoxydulgehalte bei derselben Stromdichte oder bei demselben Verhältnis der Abscheidungsstromdichte zur Grenzstromdichte vorgenommen werden soll. Wählt man beispielsweise ein Verhältnis von Abscheidungsstromdichte zu Grenzstromdichte von ca. 10, so beträgt der Kupferoxydulgehalt des Pulvers aus der 0,1-m. Lösung 1,0%, derjenige des Niederschlages aus der 0,005-m. Lösung dagegen 27,7% (die Elektrolysedauer betrug in beiden Fällen 25 Min.).

Um den Anschluss an die Versuche von *Ivanov & Kudra*<sup>4)</sup> zu finden, wurden schliesslich noch einige Versuche unter den von diesen Autoren angegebenen Bedingungen durchgeführt (Tab. 6). Die von uns gefundenen Kupferoxydulgehalte sind etwa dreimal kleiner als die von *Ivanov & Kudra* angegebenen Werte. Dazu ist zu bemerken, dass diese Autoren die Kupferoxydulgehalte der Pulver lediglich aus den Intensitäten der Interferenzlinien der Röntgenaufnahmen abschätzten, was nach unseren Erfahrungen zu hohe Werte gibt.

**Tabelle 6.**  
Versuche nach *Ivanov & Kudra*.

Elektrolyt: $\text{CuSO}_4$ , 0,22-m. Stromdichte: 950 mA/cm <sup>2</sup> Elektrolysedauer: 15 Sek.				
Versuch Nr. . . .	1	2	3	Mittel
$\text{Cu}_2\text{O}$ -Gehalt % . .	9,3	9,5	9,6	9,5%

### Diskussion der Versuchsergebnisse.

Unsere Ergebnisse zeigen, dass bei der Aufstellung einer Theorie der kathodischen Oxydbildung der Einfluss der Stromdichte, der Elektrolysedauer und namentlich der Konzentration des Elektrolyten berücksichtigt werden muss. Nach der von *Kudra*<sup>4-6)</sup> aufgestellten Theorie ist der Kupferoxydulgehalt elektrolytisch hergestellter Kupferpulver in erster Linie von der Art der Anionen der elektrolysierten Lösungen abhängig. Aus unseren Versuchen geht jedoch hervor, dass bei der Elektrolyse ein und desselben Salzes die Versuchsbedingungen eine sehr wichtige Rolle spielen.

Von Interesse ist ferner der Vergleich der Kupferoxydulgehalte der Pulver mit deren Verteilungsgrad. Es zeigte sich nämlich, dass die

Niederschläge in der Regel um so feinverteilter waren, je grösser ihr Kupferoxydulgehalt war<sup>16</sup>). Ein ähnlicher Parallelismus wurde auch zwischen dem Kupferoxydulgehalt und dem Ordnungszustand der Gitter der Pulver beobachtet. Die Fig. 3 und 4 zeigen die Röntgenaufnahmen von zwei Niederschlägen, die aus verschiedenen konzentrierten Lösungen abgeschieden wurden.



Fig. 3.

Cu<sub>2</sub>O-Gehalt: 2,2%.

Elektrolysebedingungen: Elektrolyt: CuSO<sub>4</sub>, 0,1-m.; Stromdichte: 280 mA/cm<sup>2</sup>.  
Elektrolysedauer: 33 Min., Farbe des Pulvers: hellbraun.



Fig. 4.

Cu<sub>2</sub>O-Gehalt: 24,2%.

Elektrolysebedingungen: Elektrolyt: CuSO<sub>4</sub>, 0,005-m., Stromdichte: 10 mA/cm<sup>2</sup>.  
Elektrolysedauer: 5 Min., Farbe des Pulvers: schwarz.

Das oxydulreiche Pulver weist starke, unregelmässige Gitterstörungen auf, wie aus dem starken Abfall der integralen Intensitäten der Interferenzlinien mit zunehmendem Ablenkungswinkel geschlossen werden kann<sup>17</sup>). Das Diagramm des oxydularmen Pulvers ist dagegen weitgehend normal.

Es stellt sich die Frage, ob zwischen dem Kupferoxydulgehalt der Pulver einerseits, dem Verteilungsgrad und dem Ordnungszustand der Gitter andererseits ein kausaler Zusammenhang besteht, indem das Kupferoxydul beispielsweise einen stabilisierenden Einfluss auf die Niederschläge ausübt. Weitere Versuche, die gegenwärtig im Gange sind, sollen zur Aufklärung dieser Frage beitragen.

## SUMMARY.

The cuprous oxide content of electrolytic copper powders obtained from copper sulfate solutions was determined with the hydrogen reduction method. The dependence of the oxide content upon the following variables was studied: concentration of the bath, current density,

<sup>16</sup>) Die Pulver, die aus den konzentrierteren Lösungen abgeschieden wurden, hatten allerdings während der Elektrolyse ebenfalls eine dunklere Farbe. Sie kristallisierten jedoch nach Elektrolyseunterbruch innerhalb einiger Sekunden um, wobei eine Farbänderung nach helleren Brauntönen erfolgte.

<sup>17</sup>) Vgl. z.B. R. Fricke, in G. M. Schwab, Handbuch der Katalyse, Bd. IV (1943), Seite 1.

duration of the electrolysis, treatment of the powder. The oxide content increased greatly when the concentration of the bath decreased. A correlation was observed between the oxide content on one hand, the degree of dispersion and the lattice state of the powders on the other hand.

Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 58. Erythrina-Alkaloide.

4. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### Über den Bromcyan-Abbau des Dihydro-erysotrins; ein Beitrag zur Konstitutionsaufklärung der aromatischen Erythrina-Alkaloide

von V. Prelog, B. C. Mc Kusick, J. R. Merchant, S. Julia und M. Wilhelm.

(26. I. 56.)

In den zwei vorhergehenden Mitteilungen dieser Reihe<sup>1)2)</sup> wurden für die aromatischen Erythrina-Alkaloide – Erysodin, Erysovin, Eryso-pin und Erythralin – die Formeln Ia–Id vorgeschlagen. Diese Formeln erhielten inzwischen eine starke Stütze durch die Synthese des Apoerysopin-dimethyläthers (IIIb)<sup>3)</sup>, eines Umwandlungsproduktes der erwähnten Alkaloide, welches aus diesen durch energische Behandlung mit Bromwasserstoffsäure und nachfolgende Methylierung des entstandenen Apoerysopins (IIIa)<sup>4)</sup> mit Diazomethan entsteht.

Unter milderer Reaktionsbedingungen ist es möglich, stark linksdrehende Triene, die Zwischenprodukte dieser Reaktion darstellen, zu fassen<sup>2)</sup>. Die Tatsache, dass bei der Aromatisierung dieser Triene durch Säuren eine grössere Energiebarriere zu überwinden ist, führt zur Annahme, dass die Aromatisierung mit einer Umlagerung des Gerüsts verbunden ist, bei welcher der nukleophile Benzol-Kern von C-5 zu C-4 wandert. Dadurch kommt man von der durch Synthese bewiesenen Formel III für Apoerysopin zur Formel I für die aromatischen Erythrina-Alkaloide und zur Formel II für die entsprechenden Triene.

In der Zwischenzeit wurde von V. Boekelheide und Mitarbeitern<sup>5)</sup> die Konstitution eines nichtaromatischen Erythrina-Alkaloids, des  $\beta$ -

<sup>1)</sup> 3. Mitt.: G. W. Kenner, H. G. Khorana & V. Prelog, *Helv.* **34**, 1969 (1951).

<sup>2)</sup> M. Carmack, B. C. McKusick & V. Prelog, *Helv.* **34**, 1601 (1951).

<sup>3)</sup> K. Wiesner, Z. Valenta, A. J. Manson & F. W. Stonner, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 675 (1955).

<sup>4)</sup> K. Folkers, F. Koniuszy & J. Shavel, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 589 (1951).

<sup>5)</sup> Vgl. die zusammenfassende Darstellung bei V. Boekelheide & V. Prelog in *J. W. Cook*, *Progress in Organic Chemistry*, Vol. 3, Butterworth Scientific Publications, London 1955, S. 242.