

Über die Entstehung der Kohlen.

Von Prof. Dr. E. BERL, Dr. A. SCHMIDT und Dipl.-Ing. H. KOCH.

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 9. Juli 1932.)

Die Humuskohlen (Braunkohlen und Steinkohlen) sind zweifellos im wesentlichen pflanzlichen Ursprungs. Aus welchem Bestandteil der pflanzlichen Zellsubstanz die Kohlen entstanden sind, ist heute immer noch umstritten. Anfänglich sah man die Cellulose als Baumaterial der Humuskohle an. Später erhoben sich Stimmen, die neben der Cellulose auf die Bedeutung des Lignins für die Humus- und Kohlebildung¹⁾ hinwiesen. Donath²⁾ besonders unterstrich die Bedeutung des Lignins für die Braunkohlenbildung. Fischer und Schrader³⁾ gingen noch einen Schritt weiter und vertraten die Auffassung, daß die Cellulose bei der Vertorfung durch die Tätigkeit von Mikroorganismen vollständig verschwindet, das Lignin demnach als alleinige Muttersubstanz der Kohle anzusehen sei.

Wir haben in verschiedenen Abhandlungen⁴⁾ über Versuche berichtet, deren Ergebnisse gegen die Allgemeingültigkeit der Lignintheorie sprechen. Die Beweiskraft dieser Versuche wurde von der Mülheimer Schule abgelehnt⁵⁾. Es dürfte deswegen zweckmäßig sein, einmal die Argumente, die für die gegenseitigen Auffassungen sprechen, kritisch gegeneinander abzuwägen.

Eines der Hauptargumente der Mülheimer Schule für die Lignintheorie war das Verhalten von Cellulose, Lignin und Kohlen bei der Druckoxydation. Nur aus dem Lignin und der Kohle entstanden aromatische Carbonsäuren, die Cellulose dagegen bildete aliphatische Säuren⁶⁾. Die Schlußfolgerung, daß auf Grund dieser Versuchsergebnisse die Cellulose nicht das Urmaterial der Kohle sein kann, muß angefochten werden, da bei der Inkohlung der Pflanzensubstanz, wie wir experimentell gezeigt haben⁷⁾, ein teilweiser Übergang der aliphatischen Cellulose in aromatische Verbindungen erfolgt. Aus diesem Grunde müssen auch alle Schlußfolgerungen aus den vergleichenden Versuchen über das Verhalten von Cellulose und Lignin bei der Autoxydation in Gegenwart von Alkali⁸⁾, bei der Einwirkung von Sal-

petersäure⁹⁾ und bei der Vakuumdestillation¹⁰⁾ abgelehnt werden, soweit sie als Beweis für die Lignintheorie gewertet werden sollen, denn nicht die Cellulose, sondern die inkohlte Cellulose ist maßgebend bei der Schlußfolgerung über die Frage des aromatischen Charakters der daraus entstehenden Stoffe.

Neben aromatischen Verbindungen enthält die Steinkohle erhebliche Anteile aliphatischer Stoffe. Das Lignin ist nach dem heutigen Stand unserer Kenntnis aromatischer Struktur. Stellt man sich auf den Boden der Lignintheorie, so ist das Entstehen dieser aliphatischen Kohlebestandteile schwer zu erklären, denn eine Umwandlung des aromatischen Lignins in höhermolekulare aliphatische Stoffe unter den Bedingungen der Inkohlung ist wenig wahrscheinlich. Auch deuten die Ergebnisse der künstlichen Inkohlung des Lignins, wie wir gezeigt haben¹¹⁾, darauf hin, daß das Lignin seine Struktur nicht wesentlich ändert.

Untersuchungen über die Abnahme des Cellulosegehaltes im Torf mit steigender Tiefe¹²⁾ können nicht als Beweis für die Lignintheorie herangezogen werden, denn infolge des Überganges der Cellulose in ihr Inkohlungsprodukt muß natürlich das Salzsäurelösliche abnehmen, so daß, worauf schon Jonas¹³⁾ und Keppeler¹⁴⁾ hingewiesen haben, das Salzsäureunlösliche nicht dem Ligninanteil gleichgesetzt werden darf.

Fischer, Schrader und Friedrich¹⁵⁾ und Fuchs¹⁶⁾ schlossen aus der Zunahme des Methoxylgehaltes in Torf-, Lignit- und Braunkohlenlagern mit steigender Tiefe auf das Verschwinden der Cellulose. Diese Abnahme muß mit dem Schwanken des Methoxylgehaltes des inkohlten Pflanzenmaterials erklärt werden¹⁷⁾. Derselbe Einwand gilt sinngemäß auch für Folgerungen aus Untersuchungen von Schneider und Schellenberg¹⁸⁾ über die Zunahme des Bitumengehaltes in Torflagern mit steigender Tiefe.

Andererseits kann man aus dem Fehlen¹⁹⁾ des Methoxyls in den Steinkohlen darauf schließen, daß das

⁹⁾ Tropsch u. Schellenberg, Abh. Kohle 6, 257 [1923]. Brennstoff-Chem. 2, 384 [1921]; 3, 66 [1922].

¹⁰⁾ Pictet u. Gaulis, Helv. chim. Acta 6, 627 [1923]. Brennstoff-Chem. 4, 372 [1923].

¹¹⁾ Berl u. Schmidt, LIEBIGS Ann. 493, 110 [1932].

¹²⁾ Fischer, Schrader u. Friedrich, Abh. Kohle 5, 530 [1922]. Odén u. Lindberg, Brennstoff-Chem. 7, 165 [1926]. ¹³⁾ Jonas, Ztschr. angew. Chem. 34, 373 [1921].

¹⁴⁾ Keppeler, ebenda 34, 375 [1921]; 45, 473 [1932]. Brennstoff-Chem. 2, 215 [1921].

¹⁵⁾ Fischer, Schrader u. Friedrich, Abh. Kohle 5, 530 [1922].

¹⁶⁾ Fuchs, ebenda 9, 267 [1930]. Brennstoff-Chem. 11, 106 [1930].

¹⁷⁾ Vgl. hierzu Jonas, l. c.; Donath u. Lißner, Brennstoff-Chem. 3, 231 [1922]. Friedrich u. Brüda, Monatsh. Chem. 46, 597 [1925].

¹⁸⁾ Schneider u. Schellenberg, Abh. Kohle 5, 1, 386, 558 [1922].

¹⁹⁾ Soweit vereinzelte Steinkohlen Methoxyl enthalten, liegt dieser Gehalt etwa bei 0,06–0,1%, während der Methoxylgehalt der Braunkohle erheblich über 1% liegt (hessische Braunkohle aus Wölfersheim hat 7–8% OCH₃-Gehalt).

¹⁾ Hoppe-Seyler, Ztschr. physiol. Chem. 10, 201 [1886]. Klason, Teknisk Tidskr. 1893, 69. Ehrenberg, Chem.-Ztg. 34, 1157 [1910]. Willstätter, Ztschr. angew. Chem. 32, 330 [1919]. Pictet, Ann. Chim. 10, 328 [1918].

²⁾ Donath u. Bräunlich, Chem.-Ztg. 28, 180, 953 [1904]. Donath, Österr. Chemiker-Ztg. 15, 128 [1912].

³⁾ Fischer u. Schrader, Die Entstehung und chemische Struktur der Kohle, Essen 1921. Brennstoff-Chem. 2, 37, 237 [1921]; 3, 65, 341 [1922]. Abh. Kohle 5, 543, 559 [1922]. Naturwiss. 9, 958 [1921].

⁴⁾ Berl, Schmidt u. Koch, Ztschr. angew. Chem. 43, 1018 [1930]. Berl u. Schmidt, LIEBIGS Ann. 461, 192 [1928]; 493, 97, 124, 135 [1932].

⁵⁾ Fuchs u. Horn, Ztschr. angew. Chem. 44, 180 [1931]. Horn u. Sustmann, Brennstoff-Chem. 12, 410 [1931]. F. Fischer, Angew. Chem. 45, 185 [1932].

⁶⁾ F. Fischer u. Schrader, Abh. Kohle 5, 200 [1922]; vgl. auch Bone, Horton u. Ward, Proceedings 127, 480 [1930].

⁷⁾ Berl u. Schmidt, LIEBIGS Ann. 493, 146 [1932].

⁸⁾ Schrader, Abh. Kohle 6, 27, 531 [1923].

Urmaterial ligninarm gewesen sein muß, denn wir haben gezeigt²⁰⁾, daß das Methoxyl des Lignins bei der Inkohlung nur sehr schwer völlig abspaltbar ist, dies nur unter extremen Bedingungen.

F. Fischer und Mitarbeiter²¹⁾ haben unseren Versuchen entgegengehalten, daß sie die einleitenden biologischen Vorgänge, denen die Pflanzen nach ihrem Absterben vor der eigentlichen Inkohlung unterworfen werden, unbeachtet lassen, da wir für unsere Untersuchungen biologisch nicht verändertes Material verwendet haben. Sicherlich werden im Anfang des Stadiums der Vertorfung biologische Einflüsse tätig gewesen sein. Wohl ist bekannt, daß Cellulose durch Mikroorganismen unter bestimmten Bedingungen vollständig abgebaut werden kann. Zweifelhaft und strittig ist nun die Frage, ob bei der Vertorfung die Lebensbedingungen für die cellulosezerstörenden Mikroorganismen dauernd gegeben waren und ob ihre Tätigkeit einen derartigen Umfang erreichte, daß die ungeheuren Ansammlungen von Kohlehydraten völlig abgebaut werden konnten. Wir müssen nach der vorliegenden Literatur diese Frage verneinen. F. Fischer und seine Mitarbeiter haben für die Beweisführung der Lignintheorie eine ganze Reihe von Arbeiten und Untersuchungen²²⁾ angeführt, die sich mit dem Abbau bei der Vermoderung pflanzlicher Stoffe beschäftigen. Verhältnisse, die sich bei der Vermoderung finden (z. B. Bildung von Waldhumusablagerungen, Vermoderung von Holz) dürfen keinesfalls auf die Vertorfungsprozesse übertragen werden, da beide Vorgänge gewissermaßen Gegensätze bilden. Die Vertorfung findet in stehenden Gewässern unterhalb der Wasseroberfläche, also unter Sauerstoffabschluß, die Vermoderung dagegen unter Sauerstoffzutritt statt.

Eine Bildung von Torflagern, die wohl unbestritten als Vorstufe unserer Kohlenlager anzusehen sind, konnte also nur an solchen Stellen stattfinden, wo die abgestorbenen Pflanzen bald unter den Grundwasserspiegel gelangten und dort vertorften, aber nicht vermodereten.

Auch die von F. Fischer und Mitarbeitern als Beweis zitierten Arbeiten über die Zerstörung der Cellulose im Holz durch Pilze²³⁾ können als Beweis für die Lignintheorie nicht gewertet werden, da sie in keinem Zusammenhang zu den Vertorfungsprozessen stehen, zumal es auch Pilze gibt, die nicht die Cellulose, sondern auch das Lignin bevorzugt zerstören²⁴⁾.

²⁰⁾ Berl u. Schmidt, LIEBIGS Ann. 493, 112 [1932].

²¹⁾ Fuchs u. Horn, l. c. Horn u. Sustmann, l. c. F. Fischer, l. c.

²²⁾ Rose u. Lisse, Ind. Engin. Chem. 9, 284 [1917]. Brandl, Brennstoff-Chem. 9, 89 [1928]. Thiessen u. Johnson, Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. 1, 216 [1929]. Fischer u. Lieske, Biochem. Ztschr. 203, 351 [1928]. Abh. Kohle 9, 203 [1930]. Großkopf, Brennstoff-Chem. 7, 297 [1926]; 10, 161, 212 [1929]. Waksman, Naturwiss. 15, 689 [1927]; dortselbst weitere Literatur. Ferner Amer. Journ. Science 19, 32 [1930]. Cellulosechem. 11, 130, 209 [1930]. Waksman u. Tenney, Soil Science 26, 155 [1927]; 28, 55 [1929]. Waksman u. Stroms, ebenda 28, 315 [1929]. Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1191 [1929].

²³⁾ Hutchinson u. Clayton, Journ. Soc. chem. Ind. 38, 381 [1919]. Bray u. Andrews, Ind. Engin. Chem. 16, 137 [1924]. Wehmer, Brennstoff-Chem. 6, 101 [1925]. Falk u. Haag, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 225 [1927]; vgl. auch Falk u. Coördt, ebenda 61, 210 [1928]; ferner Falk, Ber. Dtsch. botan. Ges. 44, 652 [1926]. Fischer u. Lieske, Biochem. Ztschr. 203, 351 [1928]; Abh. Kohle 9, 203 [1930].

²⁴⁾ Falk u. Haag, l. c. Wehmer, l. c. Fuchs, Abh. Kohle 8, 315 [1929]. Großkopf, l. c. Falk, Cellulosechem. 11, 198 [1930]. Krassa, Angew. Chem. 45, 21 [1932].

Diese Untersuchungen haben bezüglich der Entstehung der Kohlen nur für die Braunkohlenvorkommen eine Bedeutung, deren Lagerstätten wir auf Grund der Trockentorftheorie²⁵⁾ entstanden denken müssen. Hier erfolgte die Zersetzung der pflanzlichen Substanz anfangs unter den Bedingungen der Vermoderung. Unter den Bedingungen der Vertorfung dagegen wird die Lebensfähigkeit vorhandener Bakterien bald durch die entstandenen Stoffwechselprodukte zum Stillstand gekommen sein, da wir es hier, wie schon an anderer Stelle²⁶⁾ ausgeführt, mit einer Parallelerscheinung zu Gärungsvorgängen zu tun haben (Absterben der Hefe in Gärungsflüssigkeiten, welche mehr als 5 bis 6% Alkohol enthalten).

Das Ergebnis dieser Betrachtungen zeigt, daß die Beweise für die Lignintheorie, d. h. für die ausschließliche Beteiligung des Lignins an der Kohlebildung, nicht als stichhaltig anerkannt werden können. Auch sind die Vertreter der Lignintheorie bisher noch den experimentellen Beweis dafür schuldig geblieben, daß es möglich ist, aus Lignin steinkohlenähnliche Produkte zu erzeugen.

Die Ergebnisse unserer Versuche über die künstliche Inkohlung von Cellulose und Lignin sprechen gegen die Allgemeingültigkeit der Lignintheorie. Äußerlich betrachtet ist die Cellulosekohle nach der Pressung steinkohlenähnlich, strukturlos, von muschelartigem Bruch, die Ligninkohle dagegen matt, wenig fest²⁷⁾. Sie zeigt noch äußerlich die Zellstruktur des Lignins, die ganz außerordentlich stabil und nach tiefgreifender chemischer und thermischer Behandlung immer noch erkennbar ist. Bei der petrographischen Untersuchung der natürlichen und künstlichen Kohlen haben wir diese Unterschiede deutlich nachweisen können²⁸⁾.

Neben diesen äußeren Merkmalen spricht auch das sonstige chemische und physikalische Verhalten der künstlichen Cellulosekohlen gegen die Lignintheorie. Die Cellulosekohle zeigt bei der Hoch- und Tieftemperaturverkokung im Gegensatz zur Ligninkohle den Charakter einer jungen Steinkohle²⁹⁾. Die Cellulosekohle liefert nach vollzogenem Inkohlungs Vorgang im pH-Bereich > 7 ein backendes, blähendes Steinkohlenbitumen. Das Lignin dagegen wird durch den Inkohlungs Vorgang nicht zur Bitumenbildung befähigt, gleichgültig, ob die Inkohlung in einem pH-Bereich < oder > als 7 erfolgt. Die Ligninkohle liefert keine wesentlichen Mengen an Extrakt und Teer.

Durch Inkohlung der Cellulose mit Ammoniak, Natriumsulfid oder Ammonsulfid lassen sich Kohlen herstellen, die Stickstoff und Schwefel in organischer Bindung enthalten. Der Stickstoffgehalt solcher Kohlen liegt je nach der verwendeten Menge an Ammoniak bei 1 bis 5%. Der Stickstoff muß in den künstlichen Kohlen ähnlich gebunden sein wie in den natürlichen Kohlen. Er ist mit Salzsäure nicht abspaltbar. Bei der Verkokung bleiben etwa 60–90% fest gebunden im Koks.

²⁵⁾ Gothan, Braunkohle 20, 581 [1921]; 21, 387 [1922]; 23, 49 [1923]. Glückauf 59, 385 [1923]. R. Potonié, Einführung in die allgemeine Kohlenpetrographie, Berlin 1924. Kräusel, Naturwiss. 13, 22 [1925].

²⁶⁾ Berl u. Schmidt, LIEBIGS Ann. 493, 98 [1932].

²⁷⁾ Berl u. Schmidt, ebenda 493, 136 [1932].

²⁸⁾ Wir werden über diese Untersuchungen später im Zusammenhang ausführlich berichten.

²⁹⁾ Berl u. Schmidt, LIEBIGS Ann. 493, 138, 148 [1932].

Allerdings verhalten sich die Cellulosekohlen nach den Unterscheidungsmerkmalen Donaths³⁰⁾ gegenüber Lauge und Salpetersäure wie Braunkohlen. Die Ligninkohlen verhalten sich gegenüber den Donath-Proben noch stärker ausgeprägt als Braunkohlen. Auch ist die Koksausbeute der backenden, alkalisch inkohlten Cellulosekohlen relativ gering (etwa 40 bis 50%), die Extraktausbeute dagegen relativ hoch (etwa 40 bis 50% Benzol-extrakt). Dieses Verhalten scheint gegen ihren Steinkohlencharakter zu sprechen. Bei trockener Nacherhitzung der inkohlten Produkte steigt die Koksausbeute, die Menge an löslichem Bitumen und die Intensität der Donath-Proben nehmen ab. Es läßt sich durch eine länger dauernde trockene Erhitzung der Kohlen (Nacherhitzung³¹⁾) erreichen, daß die Donath-Proben negativ ausfallen, und die Extraktausbeute unter 1% sinkt. Unter geeigneten Bedingungen lassen sich Kohlen erhalten, die etwa 55%³²⁾ eines gut backenden Kokes geben; die Extraktausbeute beträgt nur noch wenige Prozente, die Donath-Proben sind nur noch schwach positiv, wie dies auch natürliche junge Steinkohlen teilweise zeigen.

Bezüglich der Umwandlung von Braunkohlen in Steinkohlen lassen sich aus unseren Versuchen folgende Schlußfolgerungen ziehen: Backende Cellulosekohlen entstehen nur dann, wenn schwache alkalische Reaktion während des Inkohlungs-vorganges zu einem Zeitpunkt vorhanden ist, wo röntgenspektroskopisch die Gitterstruktur der Cellulose noch feststellbar ist. Inkohlt man Cellulose im sauren oder neutralen Medium bei 250°, wobei amorphe, schwarzbraune Inkohlungsprodukte, die keine Celluloseinterferenzen mehr zeigen, entstehen, so liefern diese Produkte bei einer nachfolgenden alkalischen Inkohlung ebenso wie Lignin keine backenden Kohlen. Demnach können aus Braunkohlen, die keine wesentliche Menge an Cellulose mehr enthalten, keine Steinkohlen, jedenfalls keine backenden Steinkohlen entstehen, selbst bei nachträglich vorhandener alka-

lischer Reaktion der Inkohlungsflüssigkeit. Die Umwandlungstheorie v. Beroldingens läßt sich demnach mit unseren Versuchsergebnissen nicht in Einklang bringen. Gegen den genetischen Zusammenhang zwischen Braunkohle und Steinkohle spricht auch das Verhalten von Harzen und Wachsen bei der Druckerhitzung³³⁾.

Die heutigen Braunkohlen werden sich im Laufe der Zeit niemals in Kohlen vom Charakter der Steinkohlen verwandeln. Es ist anzunehmen, daß durch Weiterinkohlung der Braunkohle kohlenstoffreichere, steinkohlenähnliche Kohlen entstehen, wie wir sie heute bei Kontaktmetamorphosen („Braunkohlenanthrazit“) finden. Chemisch jedoch werden diese Schwarzkohlen mit den Carbonsteinkohlen nicht identisch sein. Das in ihnen vorhandene Montanwachs und ähnliche, das Braunkohlen-bitumen bildende Stoffe können durch den Inkohlungs-vorgang nicht zum Verschwinden gebracht werden.

Diese Ausführungen sollen dartun, daß die Entstehung der Kohlen sich nicht auf ein so einfaches und einseitiges Schema bringen läßt, wie die Vertreter der Lignintheorie es wollen. An der Bildung der Humus-anteile der verschiedenen Kohlearten wird sowohl die Cellulose, wie auch das Lignin beteiligt gewesen sein. Der Grad dieser Beteiligung wird im wesentlichen von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und den Bedingungen, die beim Übergang der Pflanzen in Kohle vorlagen, abhängig gewesen sein.

Für die Bildung der Steinkohlen werden harz-, wachs- und ligninarme Pflanzen das Urmaterial gebildet haben. Demnach werden die Restkohle und das Bitumen im wesentlichen aus Cellulose entstanden sein. Je nachdem, ob der pH-Wert des Inkohlungs-mediums größer oder kleiner als 7 war, entstanden backende oder nichtbackende Kohlen.

Die Braunkohle ist aus höher organisierten, ligninreichen Pflanzen entstanden. Die Humuskohle wird aus Lignin und Cellulose³⁴⁾, das Bitumen aus Harzen, Wachsen und Fetten entstanden sein. Dabei werden bei der Steinkohlenbildung neben vermutlich längerer Inkohlungszeitdauer andere Faktoren wie Druck, höhere Temperatur in wesentlich stärkerem Maße mitgewirkt haben als bei der Braunkohlenbildung. [A. 66.]

³³⁾ Berl u. Schmidt, LIEBIGS Ann. 493, 124 [1932].

³⁴⁾ Daß auch Cellulose an der Braunkohlenbildung beteiligt gewesen ist, beweisen u. a. die zahlreichen Funde von Cellulosefasern in Braunkohle. Wir haben auch aus mitteldeutscher Braunkohle durch Behandeln mit Chlordioxyd nach E. Schmidt Cellulosefasern isolieren können, die, röntgenspektroskopisch untersucht, das Cellulosedigramm gaben.

³⁰⁾ Donath u. Ditz, Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenwesen 51, 310 [1903]. Donath u. Bräunlich, l. c. Donath, Chem.-Ztg. 25, 305 [1911]; 28, 954 [1904]; 32, 1271 [1908]. Ztschr. angew. Chem. 19, 657 [1906]. Donath, Unterscheidung, Einteilung und chemische Charakteristik der Mineralkohlen, Halle 1923.

³¹⁾ Näheres hierüber s. Berl u. Schmidt, LIEBIGS Ann. im Druck.

³²⁾ Junge Steinkohlen geben durchschnittlich 55 bis 65% Koks. Doch ist dieser Koks aschefaltig, während die künstlichen Kohlen praktisch aschefrei sind.

Zur Kenntnis der Autoxydation von Äthyläther.

Von RICHARD NEU, Dessau.

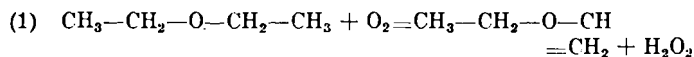
(Eingeg. 25. April 1932.)

In der Literatur befinden sich genügend Warnungen vor Verwendung von altem Äther, weil dieser beim Erhitzen einen Rückstand hinterläßt, der mit großer Heftigkeit explodiert. Aus der Literatur¹⁾ ist nun folgendes festzustellen:

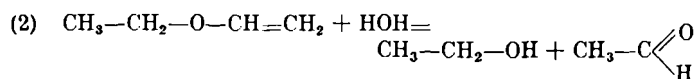
Die erste Umsetzung zwischen Äther und Sauerstoff geht in einer Dehydrierung des Äthers unter Bildung von Vinyläthyläther vor sich²⁾.

¹⁾ L. Brandt, Chem.-Ztg. 1927, 981. — W. Herbig, ebenda 1928, 243. — H. Demus, Ztschr. angew. Chem. 41, 426 [1928]. — Hassenbach, ebenda 41, 682 [1928]. — Nolte, ebenda 43, 979 [1930]. — Dederichs, ebenda 43, 1097 [1930]. — K. W. Hetzel, ebenda 44, 368 [1931]. — A. Rieche, ebenda 44, 896 [1931]. — E. Remy u. F. Neuhart, Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel 1924, 445.

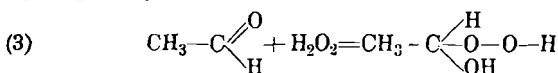
²⁾ H. Wieland u. A. Wingler, LIEBIGS Ann. 431, 314.



Wasser spaltet nun hydrolytisch den Vinyläthyläther in Äthylalkohol und Acetaldehyd oder dessen Enolform Vinylalkohol.



Durch die Addition von H₂O₂ an Acetaldehyd im molekularen Verhältnis³⁾ entsteht dann das Monooxyäthylhydroperoxyd



³⁾ A. Rieche, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2328.