

568. A. Gutbier und M. Rieß: Über Iridium.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1909.)

Carl Birnbaum ¹⁾ hat bei der Einwirkung von Iridechlorid oder von Natriumhexachloroirideat auf konzentrierte Alkalibromidlösungen die Hexabromoirideate $(\text{NH}_4)_2\text{IrBr}_6$, K_2IrBr_6 und $\text{Na}_2\text{IrBr}_6 + x\text{H}_2\text{O}$ erhalten und nebenbei auch noch die Verbindung Ag_2IrBr_6 dargestellt.

Im Anschlusse an die jüngst veröffentlichte Untersuchung über Hexachloroirideate ²⁾ habe ich das Studium der Bromverbindungen des Iridiums aufgenommen. In der vorliegenden Mitteilung soll kurz über die Ergebnisse berichtet werden, die ich mit Hrn. M. Rieß bei den Versuchen, die Hexabromoirideate des Ammoniums, Kaliums, Rubidiums und Caesiums darzustellen ³⁾, gewonnen habe.

Durch eine große Zahl verschiedentlich variiertter Versuche, an denen Hr. F. Lindner sich in dankenswerter Weise beteiligt hat, wurde zunächst in Übereinstimmung mit Birnbaum festgestellt, daß einerseits Iridium und Brom sich nicht direkt zu einer löslichen Verbindung vereinigen lassen, und daß andererseits ein Gemenge von Iridium und Natriumbromid durch Glühen im Bromstrome nur spurenweise in wasserlösliche Form zu bringen ist.

Wir haben uns daher bemüht, Iridebromid, IrBr_4 , darzustellen.

Birnbaum hat schon gefunden, daß Iridehydroxyd von heißer Bromwasserstoffsäure aufgenommen wird, und hat dabei eine violettstichig blaue Flüssigkeit erhalten, in der er die Anwesenheit des Bromids vermutet. Es ist uns gelungen, diese Annahme Birnbaums durch verschiedene Versuche als Tatsache zu erweisen.

Frisch gefälltes Hydroxyd, das wir nach den Angaben von Lothar Wöhler und W. Witzmann ⁴⁾ aus Natriumhexachloroirideat oder aus Iridechlorid bereiteten, löst sich in heißer ⁵⁾ Bromwasserstoffsäure zu einer prachtvoll blauen Flüssigkeit auf, die bei länger fortgesetztem schwachem Erwärmen und schneller beim Kochen zu-

¹⁾ Ann. d. Chem. **133**, 161 [1865].

²⁾ Ztschr. f. phys. Chem., Arrhenius-Jubelband.

³⁾ Das Natriumsalz konnte in analysenreinem Zustande nicht erhalten werden und wurde daher nicht weiter untersucht.

⁴⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. **57**, 323 [1908].

⁵⁾ Auch kalte Bromwasserstoffsäure färbt sich in Berührung mit dem Hydroxyde blau. Ob hier ebenfalls eine kolloidale Lösung vorliegt, als welche Wöhler und Witzmann die aus dem Hydroxyde und kalter Salzsäure entstehende, blau gefärbte Flüssigkeit erkannt haben, ist noch nicht untersucht worden.

zunächst eine blauviolette¹⁾ Farbe annimmt, dann Brom abspaltet und sich dabei grünlich färbt. Dieselbe Zersetzung erfährt die Lösung auch beim Einengen über Schwefelsäure oder anderen Trockenmitteln im Vakuum, so daß die Isolierung des Bromids im Gegensatz zu derjenigen des Chlorids nicht gelingt. Daß aber die frisch bereitete, rein blaue Lösung tatsächlich das Bromid und zwar in Form von H_2IrBr_6 enthält, ergibt sich daraus, daß Alkalibromidlösungen aus ihr die entsprechenden Hexabromoirideate in reinem Zustande ausscheiden.

Da dieses Verfahren naturgemäß recht umständlich ist, da es ferner nur geringe Ausbeuten liefert, und da vor allem das Hydroxyd beim Altern die Fähigkeit verliert, sich in Bromwasserstoffsäure glatt und vollständig zu lösen, haben wir das Bromid noch auf folgendem Wege dargestellt.

Versetzt man eine Lösung von Iridechlorid, das sich relativ leicht rein gewinnen läßt, mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so schlägt die ursprünglich rotbraune Farbe der Flüssigkeit beim Erwärmen schnell in Tiefblau um. Man raucht die Lösung mehrere Male mit konzentrierter, etwas Brom enthaltender Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade ab und nimmt den Rückstand mit heißer, mäßig verdünnter Bromwasserstoffsäure auf. Läßt man schließlich auf die klare Flüssigkeit während des Erkaltens Bromdampf fließen, so entsteht eine violettblaue Lösung, die, wenn das überschüssige Brom bei gewöhnlicher Temperatur entfernt worden ist, eine prachtvoll blaue Farbe besitzt und das Bromid ebenfalls in Form von H_2IrBr_6 enthält, denn die aus ihr durch Alkalibromidlösungen gefällten Hexabromoirideate sind rein.

Auf viel einfachere Weise gelangt man zu den gewünschten Anlagerungsverbindungen, wenn man nach den Angaben von Birnbaum konzentrierte Alkalibromidlösungen bei Wasserbadtemperatur mit Iridechloridlösung vermischt. Man findet, daß die ursprünglich braune Farbe des Gemisches schnell in ein schmutziges Grün und dann in ein prachtvolles Blau umschlägt. Ist dieser Punkt erreicht, so scheiden sich beim Abkühlen die Bromosalze in Gestalt kleiner, tief blauschwarz gefärbter, glänzender Krystalle aus, die man nach Birnbaum aus Wasser umkrystallisiert. Wir halten es für zweckmäßiger, die Salze in der nötigen Menge heißer, verdünnter Bromwasserstoffsäure zu lösen und auf

¹⁾ Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Färbung von einer bereits eingetretenen, geringfügigen Zersetzung des Bromids herrührt, wobei das abgespaltene Brom vorläufig noch in der Flüssigkeit gelöst bleibt, denn auch reine, anders dargestellte Bromidlösung nimmt auf Zusatz vom Brom diesen violetten Farbenton an. Vollständige Reduktion unter Grünfärbung der Lösung erfordert energisches Kochen.

das Filtrat während des Erhaltens Bromdampf fließen zu lassen. Nach einmaliger derartiger Behandlung sind die Produkte analysenrein.

Es erschien interessant, zu untersuchen, ob bei der Umkehrung der soeben geschilderten Reaktion, d. h. bei der Einwirkung von Alkalibromidlösungen auf überschüssige Iridechloridlösung, nicht zunächst Hexachloroirideate gebildet werden.

Das ist tatsächlich der Fall: Läßt man die kalt gesättigte Lösung des Alkalibromids zu einer mit der nötigen Menge verdünnter Salzsäure angesetzten Lösung von Iridechlorid hinzutropfen, so scheidet sich, während etwas Brom entweicht, augenblicklich ein tieferer, mikrokristallinischer Niederschlag ab, der aus dem betr. Chlorosalze besteht. Wir haben durch Analysen die Zusammensetzung aller dieser Produkte erwiesen und die Verbindungen durch kristallographische Untersuchungen mit den auf anderen Wegen kürzlich erhaltenen Hexachloroirideaten identifiziert.

Die so dargestellten Chlorosalze werden nun von heißer, verdünnter Bromwasserstoffsäure je nach der Natur der einzelnen Verbindungen langsam oder schnell aufgelöst. Zunächst bleibt die charakteristische rotbraune Farbe der Hexachloroirideate einige Zeit lang erhalten. Bei längerem Stehen oder schneller beim Kochen verblaßt aber die Farbe dieser Lösungen nach Gelb, schlägt darn plötzlich in Grün um und geht hierauf sofort in ein prächtiges Blau über. Gleichzeitig tritt schwach der Geruch nach Brom auf. Beim Abkühlen scheiden sich die Anlagerungsverbindungen in kristallisierter Form, aber, wie die Analysenresultate zeigten, in nicht ganz reinem Zustande aus. Die mikroskopische Untersuchung lehrt, daß infolge des notwendigerweise länger fortgesetzten Kochens zum Teil Reduktion eingetreten ist, denn man findet neben den tief blauschwarz gefärbten Krystallen auch hell olivengrün gefärbte von Bromoiridiaten vor.

Die Reindarstellung der Hexabromoirideate bietet aber keine Schwierigkeiten, wenn man sich des oben kurz erwähnten Verfahrens bedient: Man braucht die Krystalle nur in heißer, verdünnter Bromwasserstoffsäure aufzulösen und auf das Filtrat während des Erhaltens Bromdampf fließen zu lassen, um einheitliche Krystallisationen zu erzielen.

Die nach den verschiedenen Verfahren dargestellten und umkristallisierten Bromosalze erwiesen sich als identisch. Sie stellen kleine, aber gut ausgebildete, tief blauschwarz gefärbte und lebhaft glänzende Krystalle dar, die beim Zerreiben dunkelblaue Pulver liefern und von Wasser mit prächtig blauer Farbe gelöst werden. Die wäßrigen Lösungen sind nur bei gewöhnlicher Temperatur beständig; sie zersetzen sich in der Wärme teilweise unter Abspaltung von Brom und liefern

dann beim Erkalten das oben besprochene Krystallgemisch. Gegenwart von Bromwasserstoff erhöht die Haltbarkeit dieser Flüssigkeiten. Aus Brom und Bromwasserstoffsäure enthaltenden Lösungen lassen sich beim Einengen bei gewöhnlicher Temperatur manchmal größere Krystalle erhalten. Im allgemeinen sind die Bromosalze leichter löslich, als die entsprechenden Chlorverbindungen.

Die Hexabromoirideate sind, abgesehen von minimalen Spuren von Feuchtigkeit, die auch von den lufttrocknen Pulvern mit größter Hartnäckigkeit zurückgehalten werden, wasserfrei. Sie sind an der Luft beständig, werden schon beim gelinden Erwärmen unter Entwicklung von Bromdämpfen zersetzt und ähneln in ihrem ganzen Verhalten sehr den Hexabromopalladeaten und -rutheneaten¹⁾. Wie bei diesen konnten auch bei den vorliegenden Bromosalzen physikalisch-chemische Untersuchungen wegen der Leichtzersetzlichkeit der Substanzen in wäßriger Lösung nicht mit Erfolg durchgeführt werden.

Analysiert wurden die umkrystallisierten, zu einem feinen Pulver zerriebenen und lufttrocknen Verbindungen nach den schon früher beschriebenen Verfahren²⁾, nur ließen wir das reduzierte Iridium unter sauerstofffreiem Kohlendioxyd abkühlen.

Die krystallographischen Angaben verdanken wir der Güte des Hrn. Professor Dr. Lenk, dem wir auch an dieser Stelle für die Untersuchung der Präparate unseren verbindlichsten Dank abstatten.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial diente Iridechlorid, das wir aus chemisch reinem, von W. C. Heraeus in Hanau für uns besonders dargestellten Iridium nach der Methode von Vanquelin³⁾ bereiteten.

Um Komplikationen jeder Art zu vermeiden, haben wir als Lösungsmittel für das Chlorid verdünnte Salzsäure gewählt.

A. Hexachloro-irideate.

I. Ammonium-hexachloroirideat, $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$.

Versetzt man die Chloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur tropfenweise mit einer kalt gesättigten, wäßrigen Lösung von Ammoniumbromid, so scheidet sich augenblicklich, während etwas Brom entweicht, ein braunrot gefärbter Niederschlag aus. Die überstehende Flüssigkeit ist schließlich wasserhell. Das Reaktionsprodukt läßt sich infolge seiner krystallinischen Beschaffenheit

¹⁾ Diese Berichte **38**, 2385 und 3869 [1905]; **39**, 2716 und 4134 [1906]; **40**, 690 [1907].

²⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **45**, 166 und 243 [1904]; **46**, 23 [1905].

³⁾ Ann. chim. phys. **88**, 234 [1813]; **89**, 150 und 225; **90**, 260 [1814.] S. auch E. Rimbach und F. Korten, Ztschr. für anorgan. Chem. **52**, 406 [1907] und A. Gutbier, Ztschr. für phys., Chem. Arrhenius-Jubelband.

bequem filtrieren und stellt nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser lufttrocken ein Netzwerk von kleinen, braunrot gefärbten Nadeln dar, die sich unter dem Mikroskop als reguläre Oktaeder erweisen und das Licht mit roter Farbe durchlassen.

0.0437 g Subst.: 0.0191 g Ir.

$N_2H_3IrCl_6$. Ber. Ir 43.69. Gef. Ir 43.71.

Liefert beim Zerreiben ein tiefrot gefärbtes Pulver, das, schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, aus verdünnter Salzsäure in tief schwarzrot, fast schwarz gefärbten, stark lichtbrechenden, regulären Oktaedern krystallisiert.

II. Kalium-hexachloroirideat, K_2IrCl_6 .

Wie die Ammoniumverbindung dargestellt. Das Krystallpulver wird zur Reinigung aus Wasser umkrystallisiert und in Form schwarzbraun gefärbter, gezackter Spieße gewonnen. Bei langsam erfolgender Krystallisation entstehen ebenso gefärbte, schwach lichtbrechende, reguläre Oktaeder.

0.0423 g Subst.: 0.0170 g Ir.

K_2IrCl_6 . Ber. Ir 39.89. Gef. Ir 40.18.

Läßt sich zu einem rot gefärbten Pulver zerreiben, das beim Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure kleine, stark lichtbrechende, tief schwarzrot gefärbte, reguläre Oktaeder liefert.

III. Rubidium-hexachloroirideat, Rb_2IrCl_6 .

Stellt, in gleicher Weise wie das Ammoniumsalz bereitet, einen tiefrot gefärbten, schleimigen Niederschlag dar, den man mit kaltem Wasser gründlich auswäscht. Färbt sich beim Trocknen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur bräunlichrot und erscheint unter dem Mikroskop in Form kleiner, verzweigter Nadeln, die regulären Habitus zeigen und das Licht mit roter Farbe durchscheinen lassen.

0.0441 g Subst.: 0.0150 g Ir. — 0.0473 g Subst.: 0.0158 g Ir.

Rb_2IrCl_6 . Ber. Ir 33.48. Gef. Ir 34.01, 33.42.

Geht beim Zerreiben in ein rot gefärbtes Pulver über, das sich in kaltem Wasser außerordentlich schwer löst und aus verdünnter Salzsäure in Gestalt grünlichschwarz gefärbter, stark lichtbrechender, regulärer Oktaeder krystallisiert.

IV. Caesium-hexachloroirideat, Cs_2IrCl_6 .

Scheidet sich, wie die übrigen Chlorosalze dargestellt, als rot gefärbter, äußerst fein verteilter Niederschlag ab, der durch Auswaschen mit kaltem Wasser leicht zu reinigen ist. Während des Trocknens an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur färbt sich das Pulver etwas dunkler. Man findet bei mikroskopischer Betrachtung bräunlichrot gefärbte, kleine Spieße und Nadeln von regulärem Habitus vor.

0.0764 g Subst.: 0.0220 g Ir. — 0.0660 g Subst.: 0.0191 g Ir.

Cs_2IrCl_6 . Ber. Ir 28.75. Gef. Ir 28.79, 28.94.

Liefert beim Zerreiben ein rot gefärbtes Pulver, das, in kaltem Wasser recht schwer löslich, aus verdünnter Salzsäure in grünlichschwarz gefärbten, regulären Oktaedern erhalten wird.

B. Hexabromo-irideate.

I. Ammonium-hexabromoirideat, $(\text{NH}_4)_2\text{IrBr}_6$.

a) Man löst das aus Iridechlorid- und Ammoniumbromidlösung entstehende rohe Chlorosalz in der nötigen Menge von verdünnter, heißer Bromwasserstoffsäure auf und erhitzt die braunrot gefärbte Lösung über freier Flamme. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst dunkelbraun, weiterhin grünlich und dann plötzlich prachtvoll blau. Man kühlt sehr kurze Zeit nach dem Eintritt des letzten Farbenschlags schnell ab und erhält so eine reichliche Abscheidung von reinem Ammoniumbromosalz. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist olivengrün gefärbt.

Prachtvoll glänzende, dunkelblauschwarz gefärbte, gut ausgebildete Oktaeder, die sich schon in kaltem Wasser reichlich und mit rein blauer Farbe auflösen.

0.0920 g Sbst.: 0.0254 g Ir. — 0.0885 g Sbst.: 0.0246 g Ir.

$\text{N}_2\text{H}_8\text{IrBr}_6$. Ber. Ir 27.25. Gef. Ir 27.61, 27.79.

Hat man mit verdünnten Lösungen gearbeitet und deshalb zur Erzielung der Abscheidung zu lange Zeit kochen müssen, so ist teilweise Zersetzung eingetreten. Der Niederschlag wird dann in oben beschriebener Weise umkrystallisiert.

b) Produkte von gleichen Eigenschaften und von derselben Zusammensetzung werden aus Iridebromid- und Ammoniumbromidlösungen erhalten.

II. Kalium-hexabromoirideat, K_2IrBr_6 .

a) Das rohe, aus Iridechlorid- und Kaliumbromidlösung bereitete Hexachloroirideat löst sich in heißer, verdünnter Bromwasserstoffsäure schwerer als die Ammoniumverbindung. Erhitzt man die resultierende, braunrot gefärbte Lösung, so tritt zunächst wieder Farbenschlag nach Grün und dann plötzlich nach Tiefblau ein, aber beim Abkühlen wird, da das gebildete Bromosalz in Bromwasserstoffsäure ziemlich leicht löslich ist, keine Krystallisation erhalten. Man konzentriert daher die Flüssigkeit durch Abdampfen und krystallisiert das sich abscheidende Gemenge aus verdünnter Bromwasserstoffsäure um, indem man während des Erkaltes auf das Filtrat Bromdampf fließen läßt.

Man gewinnt so kleine, dunkel blauschwarz gefärbte Oktaeder und durch Oktaederchen abgestumpfte Würfel, die sich in kaltem Wasser mit prächtig blauer Farbe auflösen.

0.1701 g Sbst.: 0.0446 g Ir.

K_2IrBr_6 . Ber. Ir 25.71. Gef. Ir 26.22.

Eine prachtvolle Krystallisation, bestehend aus gut ausgebildeten, an den geraden Enden manchmal Domen- und Pyramidenflächen zeigenden; gerade auslöschenden und zuweilen Einschlüsse von kleinen, opaken Oktaederchen

aufweisenden, rhombischen Prismen, wurde erhalten, als man die Brom enthaltende Lösung des Salzes in verdünnter Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur der freiwilligen Verdunstung überließ.

b) Aus Iridebromid- und Kaliumbromidlösung entstehen dunkelblau gefärbte, mikrokristallinische Pulver, die dieselbe Zusammensetzung und die gleichen Eigenschaften besitzen.

0.1309 g Sbst.: 0.0337 g Ir.

K_2IrBr_6 . Ber. Ir 25.71. Gef. Ir 25.75.

III. Rubidium-hexabromoirideat, Rb_2IrBr_6 .

a) Rubidiumhexachloroirideat, aus Iridechlorid- und Rubidiumbromidlösung frisch gefällt, ist in verdünnter Bromwasserstoffsäure auch bei Siedehitze schwer löslich. Kocht man die rotbraun gefärbte Flüssigkeit einige Zeit, so färbt sie sich zunächst grün und dann tiefblau. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches scheidet sich nur eine geringe Menge von kleinen, blau gefärbten Krystallen aus, während die Mutterlauge gelblichgrün gefärbt ist. Man engt daher besser die ursprünglich erhaltene, blau gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbad bis zur reichlichen Krystallisation ein, löst die Krystalle in heißer, verdünnter Bromwasserstoffsäure und behandelt das Filtrat während des Erkaltens in beschriebener Weise mit Bromdampf.

Kleine, dunkel blauschwarz gefärbte Oktaeder und Würfel, die sich schon in kaltem Wasser sehr reichlich mit prachtvoll blauer Farbe lösen.

0.2020 g Sbst.: 0.0469 g Ir, 0.0670 g Rb_2SO_4 .

Rb_2IrBr_6 . Ber. Ir 22.89, Rb 20.26.

Gef. » 23.22, » 21.23.

b) Aus Iridebromid- und Rubidiumbromidlösung scheidet sich ein dunkelblau gefärbtes, mikrokristallinisches Pulver aus, das unter dem Mikroskop regulären Habitus schwach erkennen läßt und gleiche Zusammensetzung und Eigenschaften, wie die unter a) beschriebenen Krystalle besitzt.

IV. Caesium-hexabromoirideat, Cs_2IrBr_6 .

a) Auch das rohe Caesiumhexachloroirideat, das man bei der Einwirkung von Caesiumbromid auf Iridechlorid enthält, wird von heißer, verdünnter Bromwasserstoffsäure ziemlich schwierig aufgenommen. Die rotbraun gefärbte Lösung färbt sich beim Kochen zunächst gelb, nimmt dann einen nur nach und nach dunkler werdenden Farbenton an, färbt sich später grünlich und schließlich tiefblau. Die aus der durch Abdampfen konzentrierten Flüssigkeit ausfallenden krystallinischen Niederschläge müssen zur Reinigung in oben beschriebener Weise unkrystallisiert werden.

Das reine Bromosalz stellt prächtig glänzende, dunkel blauschwarz gefärbte Oktaeder dar, die tafelig nach einer Oktaederfläche entwickelt und vielfach etwas verzerrt sind. Daneben finden sich vereinzelt Würfel. Die Krystalle lösen sich schon in Wasser von gewöhnlicher Temperatur mit rein blauer Farbe reichlich auf.

0.1480 g Sbst.: 0.0303 g Ir.

Cs_2IrBr_6 . Ber. Ir 20.58. Gef. Ir 20.47.

b) Dieselbe Verbindung entsteht in Form eines dunkelblau gefärbten, mikrokristallinen Pulvers bei der Einwirkung von Caesiumbromid auf Iridbromidlösung.

Diese Untersuchung, bei deren Ausführung Mittel aus der Jubiläumstiftung der deutschen Industrie zur Verfügung standen, wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

Erlangen, im August 1909.

569. Erich Benary: Über die Acylierung des β -Amino-crotonsäureesters und verwandter Verbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. Oktober 1909; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das verschiedenartige Verhalten von Malonsäureester und Cyanessigester¹⁾ gegenüber Chlor-acetylchlorid, sowie die Anwendbarkeit des Chloracetyl-cyanessigesters für synthetische Zwecke machten es wünschenswert, die Einwirkung dieses Säurechlorids auch auf β -Ketonsäureester und 1.3-Diketone zu untersuchen. Das dort angewandte Verfahren liefert hier indes keine so günstigen Resultate. Aus den zur Reaktion gebrachten Natriumverbindungen wird der größte Teil des Ausgangsmaterials regeneriert, und es entstehen keine einheitlichen Produkte in größerer Menge. Die Schwierigkeiten, die jedenfalls teilweise in der sauren Natur der Ausgangssubstanzen begründet liegen, zu umgehen, erschien aber möglich, indem man an Stelle dieser Verbindungen ihre mit Ammoniak oder Aminen erhältlichen Reaktionsprodukte anwandte; so zeigt z. B. der β -Amino-crotonsäureester noch die Reaktionsfähigkeit des Acetessigesters. Bei der Umsetzung des Aminoesters mit Chloracetylchlorid war daher der Angriff des Säurerestes am Kohlenstoff sehr wohl möglich, allerdings mußte auch mit der Bildung eines *N*-Derivates gerechnet werden; so liefert der Ester bekanntlich mit Phenylisocyanat ein *C*- und ein *N*-Derivat gleichzeitig²⁾. β -Aminocrotonsäureester reagiert mit Säurechloriden unter ziemlich starker Erwärmung; bringt man den Ester mit Chloracetylchlorid in molekularer Menge zusammen, so scheidet sich aus dem Gemisch eine schön kristallisierende Chloracetylverbindung in geringer Menge aus, ein Teil des Esters wird dabei durch die gebildete Salzsäure in Chlorammonium und Acetessigester gespalten; die

¹⁾ Diese Berichte **40**, 1079 [1907]; **41**, 2399 [1908].

²⁾ Behrend, Ann d. Chem. **314**, 209 [1901].