

0.2625 g Sbst.: 0.4150 g AgBr.

$C_8H_5Br_3O$. Ber. Br 67.23. Gef. Br 67.28.

Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe.



Wird β -Bromcumarondibromid einige Minuten mit Natriumalkoholatlösung gekocht, so scheiden sich beim Erkalten auf Wasserzusatz lange Nadeln aus, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 78.5° schmelzen.

0.2302 g Sbst.: 0.3136 g AgBr.

$C_8H_4Br_2O$. Ber. Br 57.97. Gef. Br 57.97.

Die Verbindung ist in den meisten Solventien, ausser Wasser, Säuren und Alkalien, löslich. Von dem von uns dargestellten isomeren $\beta\beta$ -Dibromcumaron vom Schmp. 57.5° unterscheidet es sich dadurch, dass es sich in warmer concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.

310. Emil Fischer und Adolf Windaus:

Ueber die Bildung quaternärer Ammoniumverbindungen bei den gebromten Homologen des Anilins.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

In der ersten Mittbeilung¹⁾ haben wir für die 6 Xylidine den Nachweis geführt, dass die Bildung quaternärer Ammoniumjodide bei erschöpfender Behandlung mit Jodmethyl nur dann ausbleibt, wenn beide der Aminogruppe benachbarte Stellungen durch Methyl ersetzt sind. Da die gleichen Erscheinungen sich bei dem Mesidin und dem pentamethylirten Amidobenzol zeigten, so lag die Vermuthung nahe, dass es sich um eine allgemeinere Regel handle. Trifft dies wirklich zu, so würde man in der Bildung der quaternären Ammoniumverbindungen ein neues diagnostisches Hilfsmittel für die Stellung der Aminogruppe in aromatischen Basen besitzen, welches leicht anzuwenden ist und deshalb öfters gute Dienste leisten könnte.

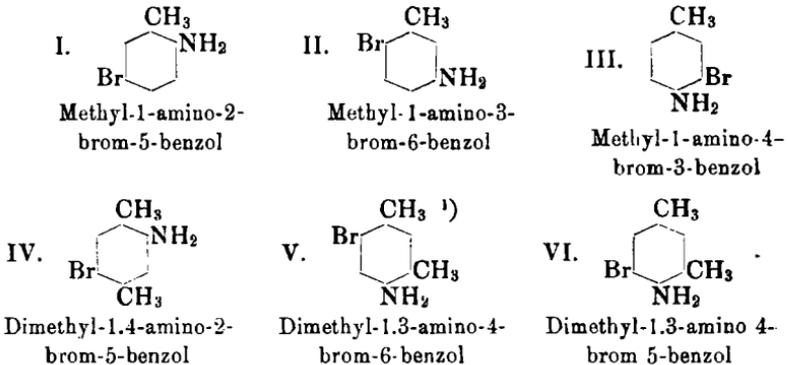
In einem Falle haben wir schon davon Gebrauch gemacht, indem wir für das von Hofmann beschriebene tetramethylirte Amidobenzol

¹⁾ Diese Berichte 33, 345.

den Schluss zogen, dass ebenfalls beide Orthostellungen neben der Amidogruppe besetzt seien, was mit der von Limpach und Nölting aus anderen Gründen angenommenen Structurformel der Base vollkommen übereinstimmt.

Um neues Material für die Beleuchtung der Frage zu gewinnen, haben wir die Versuche auf die Halogenderivate der Toluidine und Xylidine ausgedehnt und hierfür die Monobromproducte gewählt, weil die halogenreicheren Amidokörper schon wegen ihrer geringen Basicität schwieriger zu methylieren sind.

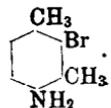
Zur Untersuchung kamen 3 Bromtoluidine und 3 Bromxylidine von folgender Structur:



Von diesen 6 Basen fehlte nur der Letzten, bei welcher beide Orthostellungen zur Amidogruppe besetzt sind, die Fähigkeit, bei erschöpfender Behandlung mit Jodmethyl ein quaternäres Ammoniumjodid zu liefern, wodurch also obige Regel wieder bestätigt wird.

Für die Methylierung haben wir in den Fällen I, III, IV, V, VI folgendes Verfahren angewandt. Zunächst wurde die Base nach der Vorschrift von Nölting²⁾ mit $3\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Jodmethyl, $3\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Natriumcarbonat und der 25-fachen Gewichtsmenge Wasser am Rückflusskühler 20 Stunden gekocht. Dabei resultirte ein Basengemisch, welches erhebliche Mengen des tertiären Products enthält, während sich quaternäres Jodid garnicht oder nur in kleiner Menge beobachten liess. Die Basen wurden dann ausgeäthert und nach dem Verdampfen des Aethers mit 1.1 Theilen Jodmethyl und 0.3 Theilen Magnesium-

¹⁾ Dieser Körper könnte auch folgende Constitution haben:

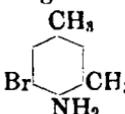


Vgl. Vaubel, Journ. für prakt. Chem. 53, 552.

²⁾ Diese Berichte 24, 563.

oxyd im geschlossenen Rohr 20 Stunden auf 100° erhitzt. Der Zusatz des Oxyds, welches frei werdende Säure bindet, hat sich als sehr vortheilhaft erwiesen, weil namentlich freier Jodwasserstoff hier sehr störende Nebenwirkungen haben kann. Wir glauben darum, diesen kleinen Kunstgriff auch für ähnliche Fälle empfehlen zu können. Das teigartige, gelbroth gefärbte Reactionsproduct wurde zunächst mit Aether gewaschen und dann entweder mit Wasser oder mit Alkohol zur Lösung des quaternären Jodids ausgekocht. Zur Reinigung wurde, wenn nöthig, entweder aus wässriger Lösung mit starker Natronlauge gefällt oder aus Chloroform umkrystallisirt, wodurch die Magnesiumsalze leicht entfernt werden.

Dieses Verfahren gab beim Dimethyl-1.3.-amino-4-brom-5-benzol

von der Formel  keine nachweisbare Menge von qua-

ternärem Jodid. Ebenso negativ war das Resultat, als die Base mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Brommethyl 20 Stunden bei 100° oder 6 Stunden bei 130° erhitzt wurde. In beiden Fällen war das Product in Aether klar löslich und beim Schütteln mit Wasser ging kein bromwasserstoffsaurer Salz in Lösung.

Bei dem Methyl-1-amino-3-brom-6-benzol, welches im Gegensatz zu den vorher erwähnten Basen beide Orthostellungen in Bezug auf die Amidogruppe unbesetzt hat, findet die Verwandlung in quaternäres Ammoniumjodid schon beim Kochen mit Soda und Jodmethyl auffallend rasch statt. Da aber nebenher in Folge einer noch nicht aufgeklärten Reaction ein unlösliches, jodhaltiges Oel entsteht, so ist die Ausbeute keineswegs quantitativ. Wegen der abweichenden Erscheinungen halten wir es für nöthig, den Versuch ausführlicher zu beschreiben:

10 g Base wurden mit 250 ccm Wasser, 30 g Jodmethyl und 20 g Natriumcarbonat am Rückflusskühler gekocht. Nach etwa 1 Stunde begann das ölige Gemisch sich dunkelbraun zu färben und klebrig zu werden. Jetzt wurde die wässrige Lösung warm von dem rückständigen Oel, das weder in Wasser noch in verdünnten Säuren löslich war, getrennt und auf 0° abgekühlt. Dabei schied sich das quaternäre Jodid in Blättchen ab. Die Ausbeute betrug etwa 50 pCt. der Theorie; aus den Mutterlaugen liess sich durch starkes Alkali noch eine geringe Menge (5 pCt.) ausfällen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird das Salz völlig rein und farblos.

Wir lassen nun eine kurze Beschreibung der 5 von uns dargestellten quaternären Ammoniumjodide folgen.

Methyl-1-trimethylammoniumjodid-2-brom-5-benzol: Das Salz krystallisirt aus Wasser, in welchem es in der Kälte ziemlich

schwer löslich ist, in seidenglänzenden Nadeln und zersetzt sich bei raschem Erhitzen im Capillarrohr bei 178° (corr. 180.5°). Die Ausbeute beträgt etwa 40 pCt. der Theorie und kann bedeutend verbessert werden, wenn das nicht angegriffene tertiäre Amin noch einmal mit Jodmethyl behandelt wird.

0.2890 g Sbst.: 0.1913 g AgJ.

$C_{10}H_{15}NBrJ$. Ber. J 35.63. Gef. J 35.76.

Methyl-1-trimethylammoniumjodid-3-brom-6-benzol ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt in Blättchen; sein Zersetzungspunkt liegt bei $176-177^{\circ}$ (corr. $178-179^{\circ}$).

0.4720 g Sbst.: 0.3106 g AgJ.

$C_{10}H_{15}NBrJ$. Ber. J 35.63. Gef. J 35.55.

Methyl-1-trimethylammoniumjodid-4-brom-3-benzol ist bereits von L. Pesci¹⁾ dargestellt und beschrieben worden; es zersetzt sich bei raschem Erhitzen gegen $189-192^{\circ}$ (corr. $192-195^{\circ}$).

0.2750 g Sbst.: 0.1809 g AgJ.

$C_{10}H_{15}NBrJ$. Ber. J 35.63. Gef. J 35.54.

Dimethyl-1.4-trimethylammoniumjodid-2-brom-5-benzol krystallisirt aus kaltem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, in sehr dünnen Blättchen, die unter dem Mikroskop theils vierseitig, theils achtseitig erscheinen. Beim Erhitzen im Capillarrohr zersetzt es sich gegen 188° (corr. 191°).

0.3592 g Sbst.: 0.1532 g H_2O , 0.4670 g CO_2 . — 0.4348 g Sbst.: 0.2764 g AgJ.

$C_{11}H_{17}NBrJ$. Ber. J 34.28, C 35.67, H 4.64.

Gef. » 34.35, » 35.46, » 4.74.

Dimethyl-1.3-trimethylammoniumjodid-4-brom-6-benzol: In kaltem Wasser mässig, in kaltem, absolutem Alkohol sehr schwer löslich, krystallisirt in langen, wohlausgebildeten Nadeln, die sich beim raschen Erhitzen im Capillarrohr bei $200-201^{\circ}$ (corr. $203-204^{\circ}$) zersetzen.

0.4402 g Sbst.: 0.27.83 g AgJ.

$C_{11}H_{17}NBrJ$. Ber. J 34.28. Gef. J 34.16.

Dimethyl-1.3-dimethylamino-4-brom-5-benzol liefert kein quaternäres Ammoniumjodid. Die bei erschöpfender Methylierung entstehende tertiäre Base ist ein Oel, das unzersetzt bei $246-247^{\circ}$ (Quecksilberfaden ganz in Dampf, Druck 759 mm) siedet. Sie liefert ein in heissem Wasser leicht, in kaltem mässig lösliches Chloroplatinat, das in gelbrothen, vielfach verwachsenen Spiessen krystallisirt.

0.1782 g Sbst.: 0.0397 g Pt.

$C_{20}H_{30}Br_2N_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.50. Gef. Pt 22.28.

¹⁾ Gazzetta Chimica Italiana 28 [2], 109.

Bei der Darstellung der in den vorhergehenden Versuchen als Ausgangsmaterial benutzten primären Basen haben wir einige Erfahrungen über die Bereitung gebromter Amine gemacht, welche der Mittheilung werth sein dürften.

Handelt es sich um die Bromirung primärer aromatischer Amine, so benutzt man, wie bekannt, gewöhnlich deren Acylderivate oder man schützt die Aminogruppe durch Anwendung concentrirter Säure, wie das von Hafner¹⁾, Michaelis²⁾ u. A. empfohlen worden ist. Wir haben nun gefunden, dass bei dem letzteren Verfahren das Brom zunächst Substitutionsproducte erzeugt, welche das Halogen nicht im Kern, sondern höchst wahrscheinlich am Stickstoff enthalten, welche sich aber nachträglich, besonders beim Erwärmen, in Kernsubstitutionsproducte verwandeln. Genauer verfolgt wurde die Erscheinung bei dem *as-m*-Xylidin, wo das Zwischenproduct besonders beständig ist. Sie erinnert an die Beobachtung von Chattaway und Orton³⁾, dass durch Behandlung der Acylaniline mit Hypochloriten und Hypobromiten auch zunächst Producte entstehen, in denen das Halogen an Stickstoff gebunden ist.

Besonders gute Resultate an Monobromderivat gab die Bromirung in starker Salzsäure bei dem *as-m*-Xylidin, dem *v-m*-Xylidin und dem Mesidin, sodass sie hier als Darstellungsmethode allen anderen vorzuziehen ist. Da zwei der Producte bisher unbekannt und vom dritten die Structur noch zweifelhaft war, wollen wir die Versuche genauer beschreiben.

Dimethyl-1.3-amino-4-brom-5-benzol: 10 g *as-m*-Xylidin werden in 80 g Salzsäure (1.19) unter tüchtigem Umschütteln eingegossen, sodass das schwer lösliche Hydrochlorat sich in der Flüssigkeit möglichst fein vertheilt abscheidet.

In die durch eine Kältemischung gekühlte Masse lässt man dann unter Umrühren die für 1 Mol. berechnete Menge Brom, welche ebenfalls in rauchender Salzsäure gelöst ist, hinzutropfen. Das Halogen wird alsbald von dem salzsauren Salz fixirt, und es entsteht eine gelbrothe, krystallinische Masse. Ganz ähnlich verläuft der Process, wenn das Xylidin nicht in Salzsäure, sondern in Bromwasserstoffsäure (1.49) suspendirt ist. Das Product wurde hier für die Analyse filtrirt, mit starker Bromwasserstoffsäure gewaschen, auf porösen Thon gebracht und im Vacuum über Aetznatron 5 Stdn. getrocknet; längeres Aufbewahren schien nicht rathsam, da schon geringe Zersetzung der Substanz bemerkbar war. Das Product enthielt 54 pCt. Brom, und

¹⁾ Diese Berichte 22, 2524, 2902.

²⁾ Diese Berichte 26, 2190.

³⁾ Diese Berichte 32, 3573.

da es zweifellos ein bromwasserstoffsäures Salz ist, so spricht die Analyse dafür, dass ein Bromatom substituierend eingetreten ist. Denn die Formel $C_8H_{10}NBr$, HBr verlangt 56.9 pCt. Brom, während sich für das Additionsproduct $C_8H_{11}Br_2N$, HBr 66.3 pCt. Brom berechnen. Sowohl das salzsaure wie das bromwasserstoffsäure Salz sind leicht veränderlich, durch Wasser werden sie momentan in schmierige Producte verwandelt, durch Behandeln mit schwefliger Säure wird ihnen alles Brom entzogen und das Ausgangsmaterial zurückerhalten; bei längerem Liegen verlieren sie nach und nach ihre rothe Farbe und verwandeln sich in die Salze des kernsubstituirtten Dimethyl-1,3-amino-4-brom-5-benzols. Rasch findet dieser Uebergang beim Erwärmen auf dem Wasserbade in Gegenwart von starker Salzsäure statt. Handelt es sich also um die Darstellung des Bromxylidins, so wird das beim Eintragen des Broms in die salzsaure Flüssigkeit entstehende rothe Product nicht erst filtrirt, sondern direct mit der Salzsäure auf dem Wasserbad 10–15 Minuten erwärmt, bis die Masse weiss geworden ist. Nach starkem Abkühlen filtrirt man die Krystalle auf der Pumpe, löst in heissem Wasser und zersetzt das Hydrochlorat durch Ammoniak. Dabei fällt die Base zunächst als Oel aus, das rasch erstarrt. Sie kann durch Umkrystallisiren aus Ligroin oder durch Destillation mit Wasserdampf oder endlich durch directe Destillation bei vermindertem Druck leicht gereinigt werden. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton ist sie sehr leicht löslich und krystallisirt aus Ligroin in Prismen. Sie schmilzt bei 46–47°.

0.2125 g Sbst.: 0.2004 g $AgBr$.

$C_8H_{10}NBr$. Ber. Br 59.96. Gef. Br 40.13.

Die mit Essigsäureanhydrid dargestellte Acetverbindung krystallisirt aus Alkohol in Prismen und schmilzt bei 197° (corr. 200°).

Ein Bromxylidin vom Schmp. 45° hat bereits Vaubel¹⁾ aus dem *as-m*-Xylidin durch Einwirkung von Schwefelsäure, Kaliumbromid und Kaliumbromat erhalten und dafür auch die obige Structurformel aufgestellt, aber die Art, wie er dieselbe ableitet, erscheint uns ungenügend. Auf die theoretischen Vorstellungen, die er hierbei verwerthet, wollen wir nicht näher eingehen; aber seine Interpretation der Versuche von Wroblewsky²⁾ musste doch Zweifel hervorrufen; denn die Annahme, dass Wroblewski ein anderes Bromxylidin wie Genz unter den Händen gehabt habe, widerspricht unserer Ansicht nach durchaus dem Wortlaut seiner Abhandlung. Wir haben deshalb für die Feststellung der Structur der Base neue Versuche für nöthig gehalten und folgenden Weg eingeschlagen. Die

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 53, 552.

²⁾ Ann. d. Chem. 192, 215.

Base wurde zuerst in Bromxylo! und dieses durch Behandeln mit Chlorkohlensäureester in Mesitylensäure verwandelt; damit ist die Stellung des Broms, wie sie in obiger Strukturformel angenommen wurde, erwiesen.

Bemerkenswerth ist, dass bei der Bromirung in salzsaurer Lösung das Halogen in eine andere Stellung tritt als bei der Bromirung der Acetverbindung, wie sie Genz (diese Berichte 3, 225) durchgeföhrt hat, während in den anderen untersuchten Fällen, z. B. beim *o*-Toluidin und *p*-Xylidin, beide Methoden zu demselben Producte föhren. Wir haben den Versuch von Genz wiederholt und können die Angabe bezüglich des Schmelzpunktes der Base (97°) bestätigen, müssen aber hinzufügen, dass die Ausbeute hier bei Weitem nicht so gut ist wie bei der Darstellung der isomeren Verbindung.

Für die Umwandlung des Dimethyl-1,3-amino-4-brom-5-benzols in Bromxylo! wurde 1 Theil Base mit 15 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 0.5 Theilen Natriumnitrit, welches in sehr wenig Wasser gelöst war, versetzt, dann mit 10 Theilen absolutem Alkohol vermischt und gekocht, bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfand. Beim Eingiessen in viel Wasser schied sich das Bromxylo! ölig ab. Es wurde ausgeäthert und durch Destillation gereinigt. Der allergrösste Theil ging bei 204° über, wie das Product von Wroblewski, und die Ausbeute betrug 70 pCt. der Theorie; nur ein kleiner Rest destillirte bei 206—210°.

Zur Ueberföhru!ng in Mesitylensäure wurden 10 g Bromxylo! mit 5.8 g Chlorkohlensäureester und 50 g absolutem Aether gemischt und 2.5 g Natriumdraht dazugegeben. Anfänglich ging die Reaction so lebhaft vor sich, dass mit Wasser geköhlt werden musste, und es entstand aus dem Natrium eine blane, pulverige Masse. Nach 24-stündigem Stehen wurde die ätherische Lösung, welche Mesitylensäureester enthielt, filtrirt, verdampft und der Rückstand mit alkoholischem Kali gekocht, dann mit Wasserdampf destillirt, wobei etwas unverändertes Bromxylo! überging, und schliesslich die Mesitylensäure nach dem Ansäuern ebenfalls mit Wasserdampf abdestillirt, wobei sie im Köhler erstarrte. Die Ausbeute betrug nur 0.8 g. Die Säure zeigte den Schmp. 166—167° und lieferte ein krystallisirtes, selbst in heissem Wasser schwer lösliches Silbersalz, das Hall und Remsen¹⁾ als charakteristisch für die Mesitylensäure beschreiben.

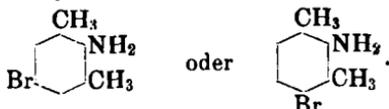
0.2007 g Sbst.: 0.5275 g CO₂, 0.1204 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 71.95, H 6.73.

Gef. » 71.68, » 6.67.

¹⁾ Americ. Chemic. Journal 2, 140.

Dimethyl-1.3-amino-2-brombenzol,



Die Bromirung des *v-m*-Xylidins wurde genau in derselben Weise wie beim *as-m*-Xylidin ausgeführt. Die Erscheinungen sind dieselben, und die Ausbeute an Bromderivat ist ebenfalls quantitativ. Die Base lässt sich sowohl durch Destillation im Vacuum wie durch Umkrystallisiren aus Ligroin reinigen. Sie schmilzt bei 49—50° und krystallisirt in Prismen.

0.5490 g Sbst.: 0.5092 g AgBr.

$C_8H_{10}NBr$. Ber. Br 39.96. Gef. Br 39.47.

Die Acetverbindung, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol ebenfalls in gut ausgebildeten Prismen und schmilzt bei 194° (corr. 197°).

Eine directe Entscheidung zwischen den beiden, oben angeführten Structurformeln können wir nicht geben; da aber das Halogen in der Regel zur Aminogruppe in Para- oder Ortho-Stellung tritt, so muss man die erste Formel für die wahrscheinlichere halten.

Monobrommesidin: Trimethyl-1,3,5-amino-2-brom-4-benzol. Bei Anwendung des obigen Verfahrens auf das Mesidin betrug die Ausbeute an Rohproduct über 90 pCt. der Theorie. Es wurde durch Krystallisiren aus Ligroin, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, gereinigt und bildete dann durchsichtige Tafeln vom Schmelzpunkt 39°.

0.3850 g Sbst.: 0.3400 g AgBr.

$C_9H_{12}NBr$. Ber. Br 37.34. Gef. Br 37.58.

Bei dem Paraxyloidin, sowie bei den drei Toluidinen verläuft die Bromirung in salzsaurer Lösung nicht so einfach; vielmehr entstehen hierbei höher bromirte Producte, auch wenn nur 1 Mol.-Gew. Brom in Anwendung kommt, gerade so wie es Hafner schon beim Aulin festgestellt hat. So wurden erhalten nach obigem Verfahren aus je 10 g Base

beim Paraxyloidin . . .	3 g Monobromderivat,
beim Metatoluidin . . .	6—7 g »
beim Orthotoluidin . . .	11 g »
beim Paratoluidin . . .	sehr wenig »

In allen diesen Fällen ist es vortheilhafter, die Acet- oder Formyl-Verbindung zu bromiren. Wir wollen den Versuch für das Paraxyloidin, wo er neu ist, ausführlich beschreiben.

Monobrom-*p*-Xylidin. Die Formylverbindung wurde in 12 Theilen Eisessig gelöst und allmählich unter Kühlung mit Eiswasser 1 Mol.-Gew. Brom, das ebenfalls in Eisessig gelöst war, hinzu-

gefügt. Nach zweistündigem Stehen wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Soda grösstentheils neutralisirt und der krystallisirte Niederschlag nach dem Absaugen aus Alkohol umkrystallisirt. Er bildet schöne, lange Prismen, die bei 148° (corr. 150°) schmelzen. Zur Abspaltung der Formylgruppe wurden 10 g Base mit 100 g concentrirter Salzsäure (1.19) und 100 g Alkohol 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht, die Lösung verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Base mit Ammoniak gefällt und aus Ligroin umkrystallisirt; sie schmilzt bei 96° (corr.) und krystallisirt in Nadeln: in Alkohol, Aether, Benzol ist sie leicht löslich.

0.2115 g Sbst.: 0.3738 g CO_2 , 0.0974 g H_2O . — 0.1950 g Sbst.: 11.7 ccn N (18.5° , 761 mm). — 0.3497 g Sbst.: 0.3289 g AgBr.

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{NBr}$. Ber. C 47.98, H 5.05, N 7.02, Br 39.96.
Gef. » 48.20, » 5.12, » 6.91, » 40.02.

Dasselbe Product entsteht, allerdings wie oben schon erwähnt in unbefriedigender Ausbeute, bei der Bromirung des Paraxylidins in concentrirter Salzsäure. Die Stellung des Broms, für welche drei Möglichkeiten vorliegen, ist bisher nicht ermittelt worden, doch halten wir es für wahrscheinlich, dass sich auch hier das Halogen in Parastellung zur Aminogruppe begiebt.

311. G. Schroeter und M. Peschkes: Ueber einige neue Hydroxylaminabkömmlinge der Ameisensäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Wir haben vor einiger Zeit¹⁾ über die Formhydroxamsäure und Versuche zur Darstellung ihrer Alkyläther Mittheilung gemacht. Diese Säure wird in der Literatur zuerst von K. Hoffmann²⁾ erwähnt; später hat sich Miolati³⁾ mit ihr beschäftigt. Offenbar ist es diesen Autoren jedoch nicht gelungen, die Säure zu isoliren. Eine bequeme und einfache Methode zur Darstellung von Formhydroxamsäure ist zuerst von G. Schroeter gegeben worden im Richter-Anschütz'schen Lehrbuch der organischen Chemie, 8. Auflage I, S. 247 — erschienen im Juli 1897. 6—7 Monate später wurde in einer aus Nef's Laboratorium herrührenden Arbeit von Jones⁴⁾ die Säure auf demselben Wege, aus Hydroxylamin und Ameisensäureester in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, dargestellt und als neu le-

¹⁾ Diese Berichte 31, 2191. ²⁾ Diese Berichte 22, 2854.

³⁾ Diese Berichte 25, 699. ⁴⁾ Amer. Chem. Journ. 20, 27.