

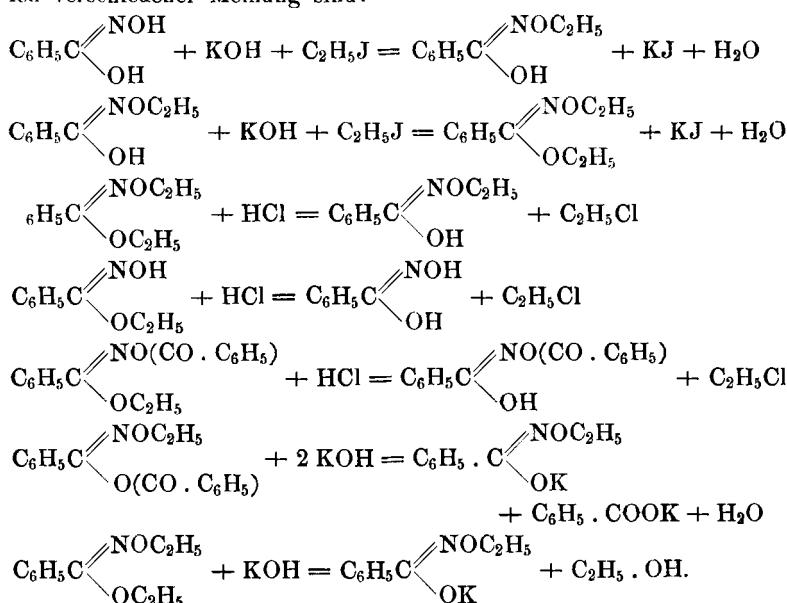
643. W. Lossen: Zur Constitution der Hydroxamsäuren.

(Eingegangen am 4. December.)

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.]

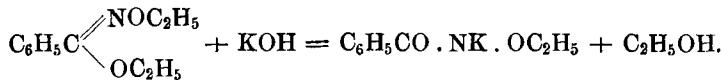
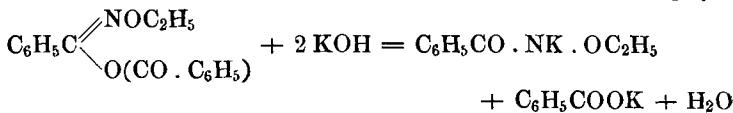
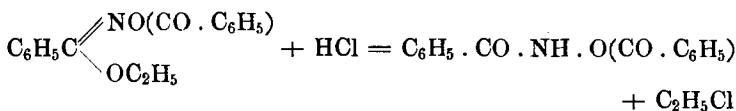
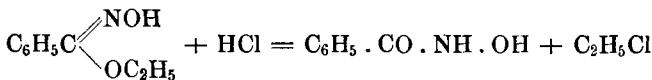
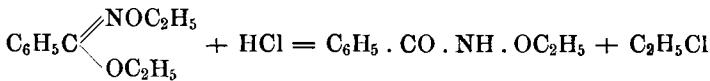
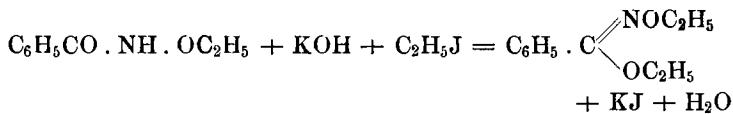
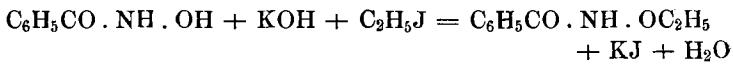
Aus den im 17. Heft dieses Jahrganges, S. 3447 und 3453, enthaltenen Mittheilungen von Tiemann ersehe ich, dass zwischen ihm und mir keine Meinungsverschiedenheit mehr besteht in Bezug auf dasjenige, was als thatsächlich festgestellt betrachtet werden kann. Tiemann giebt zu, dass die Entstehung einer mit dem benzhydroxamsäuren Aethyl metameren Verbindung bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzenylamidoximäthyläther bis jetzt nicht erwiesen ist, sowie dass kein Grund vorliegt, die aus α - und β -Aethylbenzhydroxamsäure durch Aethylirung entstehenden Verbindungen für verschieden von einander zu halten.

Noch nicht einig sind wir über die Structurformel der Benzhydroxamsäure und ihres Aethyläthers. Ich bin der Ansicht, dass die Formeln dazu da sind, um das chemische Verhalten der Verbindungen auszudrücken und dass an einer Formel um so weniger auszusetzen ist, je einfacher und ungezwungener sie diesen Zweck erfüllt. Damit der Leser sich selbst ein Urtheil darüber bilden kann, wie weit die von mir gebrauchten Formeln zweckmässig sind, stelle ich die folgenden Reactionsgleichungen zusammen, in welchen die Verbindungen vorkommen, bezüglich deren Structurformeln Tiemann und ich verschiedener Meinung sind:

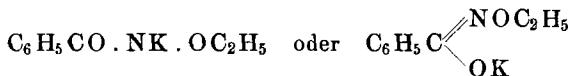


Keine von diesen Umsetzungen hat etwas Auffälliges; bei allen findet ein einfacher Austausch von Atomen oder Radicalen in häufig beobachteter Weise statt.

Tiemann nimmt dagegen an, dass in der Mehrzahl der angeführten Fälle bei der Bildung eines der entstehenden Producte eine Atomumlagerung stattfindet. Nach seiner Auffassung sind die erwähnten Reactionen in folgender Weise zu formuliren:



Es kann sein, dass ich die beiden letzten Gleichungen nicht in Tiemann's Sinne formulirt habe; in seiner Abhandlung finde ich keine Angabe darüber, ob er der Kaliumverbindung des Benzhydroxamsäureäthers die Formel:



beilegt. Ich habe das Erstere angenommen; giebt Tiemann der Verbindung die letztere Formel, so kommen in den beiden zuletzt aufgeföhrten Gleichungen Atomverschiebungen nicht vor. Tiemann muss aber dann jedesmal eine solche annehmen, so oft die Säure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ in ihr Kaliumsalz übergeht und so oft sie aus demselben abgeschieden wird.

Ich hielt es nicht für nöthig, die Zahl der angeführten Beispiele zu vermehren, zumal da ich schon früher¹⁾ auf ähnliche hingewiesen habe. Besonders hervorheben muss ich indessen, dass die Auswahl der angeführten Reactionen das Resultat der vorstehenden Erörterung durchaus nicht beeinflusst. Man kann nicht eine ähnliche Zusammenstellung von Umsetzungsgleichungen machen, bei welchen die von mir bevorzugte Benzenylformel die Annahme von Atomumlagerungen nothwendig macht, während die von Tiemann bevorzugte Formel eine glatte Umsetzung ergiebt. Deswegen sehe ich auch keine Veranlassung dazu, der Benzhydroxamsäure zwei sogenannte tautomere Formeln beizulegen.

Tiemann legt Gewicht darauf, dass bei Annahme der Benzenylformel die Bildung der Benzhydroxamsäure nicht mehr derjenigen des Benzamids analog erscheint. Darauf habe ich schon früher²⁾ geantwortet, dass das Hydroxylamin trotz mancher Aehnlichkeit mit dem Ammoniak doch auch so grosse Verschiedenheit von dem letzteren zeigt, dass nicht in jedem Fall eine analoge Wirkung beider Verbindungen vorausgesetzt werden kann.

Auf die physikalisch verschiedenen Modificationen structuridentischer Hydroxylaminderivate gehe ich hier nicht ein; ich bin damit beschäftigt, die Ergebnisse zahlreicher, den Gegenstand betreffender Beobachtungen zusammenzustellen. Es liegt nahe, auf diese Verbindungen die von V. Meyer, Hantzsch u. A. entwickelten Hypothesen anzuwenden, da alle Benzhydroxamsäurederivate nach meiner Auffassung als asymmetrische Oxime betrachtet werden können. Wie weit stereochemische Betrachtungen die Verschiedenheit der genannten Körper erklären können, will ich erst nach Darlegung des experimentellen Materials erörtern.

Schliesslich noch ein Wort über die Nomenklatur. Tiemann meint, wenn den Hydroxamsäuren die Formel $\text{RC} \begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{OH}$ zukäme, würde es angezeigt sein, den Namen Hydroximsäuren, weil derselbe eine falsche Vorstellung von der Constitution dieser Verbindungen erwecke, in Hydroxamsäuren umzuändern.

Ueber diese Änderung liesse sich reden, wenn die Säuren heute zu benennen wären. Da sie aber ihren Namen schon länger als 20 Jahre führen, würde eine Abänderung zur Folge haben, dass jeder, der sich in der Literatur über dieselben orientiren will, sich der Namensänderung erinnern oder an dieselbe erinnert werden müsste; das ist kein Vortheil. Abgesehen davon lässt sich der Name

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1200.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 193.

Hydroxamsäuren ebenso gut rechtfertigen wie die Namen ähnlicher Körperklassen, an deren Aenderung niemand denkt. Wer z. B. als ein Amid nur eine Verbindung gelten lassen wollte, welche das Radical NH_2 enthält, der könnte die Namen Diacetamid und Triacetamid nicht beibehalten, müsste dieselben vielmehr abändern, etwa in Diacetimid und Triacetnitrid. Unter Amiden in weiterem Sinne versteht man aber auch Verbindungen, deren Zusammensetzung dem allgemeinen Schema:

x Mol. Säure + y Mol. Ammoniak — z Mol. Wasser entspricht; so gebraucht Kekulé das Wort in seinem klassischen Lehrbuche.

In entsprechender Weise bezeichne ich als Hydroxamsäuren Säuren, deren Zusammensetzung dem allgemeinen Schema:

x Mol. Säure + y Mol. Hydroxylamin — z Mol. Wasser entspricht. Eine solche Bezeichnungsweise hat den Vortheil, dass sie ganz absieht von den wechselnden Ansichten über die Structur der betreffenden Verbindungen.

Ester der Hydroxamsäuren nenne ich diejenigen Verbindungen, welche aus den Salzen derselben durch Austausch von Metall gegen Alkyl entstehen; Alkylhydroxamsäuren dagegen die gleich zusammengesetzten, welche dadurch entstehen, dass ein in den Salzen nicht durch Metall vertretenes Wasserstoffatom durch Alkyl ersetzt wird. Diese Benennung schliesst sich an die bei Oxysäuren übliche an; benzhydroxamsaures Aethyl verhält sich zu Aethylbenzhydroxamsäure wie milchsaures Aethyl zu Aethylmilchsäure.

644. Ferd. Tiemann: Bemerkungen zu der vorstehenden Mittheilung des Hrn. W. Lossen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXX; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

In dem vor wenigen Wochen veröffentlichten Aufsatze¹⁾, welchen W. Lossen in der vorstehenden Mittheilung bespricht, glaube ich dargethan zu haben, dass keinerlei Grund vorliegt, die Hydroxamsäuren für etwas anderes als im Ammoniakrest hydroxylirte Säureamide von der allgemeinen Formel R.CO.NH.OH zu halten, dass die Eigenschaften der Säureamide, Hydroxamsäuren und anderer im

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3447.