

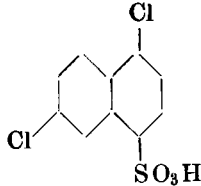
Das Amid,  $C_{10}H_5Cl_2SO_2NH_2$ , bildet lange, platte, atlasglänzende Nadeln, ziemlich löslich in kochendem, schwer löslich in kaltem Wasser. Schmelzpunkt  $217^{\circ}$ .

	Gefunden	Berechnet
N	5.65	5.08 pCt.

1:4:6-Trichlornaphtalin,  $C_{10}H_5Cl_3$ . Durch Erhitzen des Chlorids mit überschüssigem Phosphorpentachlorid erhält man ein Trichlornaphtalin, welches in farblosen Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt ist  $56^{\circ}$  nach schneller, aber  $65^{\circ}$  nach langsamer Abkühlung.

	Gefunden	Berechnet
Cl	46.20	45.93 pCt.

Dieses Trichlornaphtalin ist zweifellos 1:4:6-Trichlornaphtalin und somit die Sulfonsäure:



Upsala, Universitätslaboratorium, October 1891.

#### 560. A. Hantzsch: Zur Nomenclatur stereoisomerer Stickstoffverbindungen und stickstoffhaltiger Ringe.

(Eingegangen am 4. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

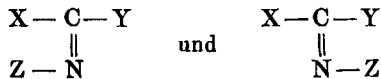
In dem Maasse, als sich die Zahl der stereoisomeren Stickstoffverbindungen, vor allem der Oxime, vermehrt hat, und nicht mehr auf die einfachen Aldoxime und Ketoxime beschränkt ist, sondern auch Carbonsäuren und verschiedene Gruppen der Fettkörper umfasst, wächst auch das Bedürfniss nach einer einheitlichen und vor allem rationellen Nomenclatur. Die bisherige, von V. Meyer bezw. Beckmann bei den Benziloximen, bezw. Benzaloximen, eingeführte Unterscheidung in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Derivate musste nothwendiger Weise rein empirisch sein und so lange beibehalten werden, als die Natur und Configuration dieser Stereoisomeren noch nicht festgestellt war. Auch ich habe mich bisher dieser Bezeichnungsart angeschlossen,

wenn auch nur, um die einmal von den Entdeckern eingeführten Namen nicht ohne dringenden Grund zu verändern. Indess geräth man mit dieser Nomenclatur alsbald in solche Collisionen und Widersprüche, dass sie nothwendig durch eine andere ersetzt werden muss. Die Buchstaben  $\alpha$  und  $\beta$ , bezw.  $\gamma$ , durch welche die stereoisomeren Oxime des Benzaldehyds bzw. Benzils und im Anschluss daran auch von mir selbst die der asymmetrischen Ketone unterschieden wurden, sind nicht nur auf keine Weise mit irgend welchen Vorstellungen über die Configuration dieser Verbindungen zu vereinigen, sondern sie sind bekanntlich auch bereits für einen ganz anderen Zweck allgemein eingeführt, nämlich zur Unterscheidung von stellungsisomeren Fettkörpern, bezw. von Substitutionsproducten der Fettsäuren. Welche Verwirrung hierdurch z. B. bei der Unterscheidung der structur- und eventuell stereoisomeren Oximidopropionsäuren eintritt, darauf braucht nicht erst eingegangen zu werden.

Ich sehe mich daher in der Lage, die bisherige Bezeichnungsweise ganz zu verlassen und durch eine rationelle zu ersetzen, welche zugleich eine gewisse Vorstellung über die räumliche Lagerung der Atome in den betreffenden Verbindungen erweckt.

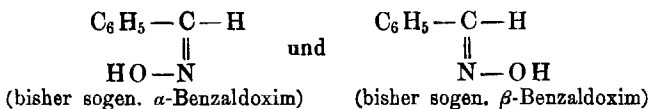
Da die stereoisomeren Stickstoffverbindungen mit der Gruppe ( $C = N$ ) in mehrfacher Hinsicht den stereoisomeren Kohlenstoffverbindungen mit der Gruppe ( $C = C$ ) zu vergleichen sind, so könnte man unter Festsetzung bestimmter Regeln auch die bei diesen benutzte Nomenclatur für jene verwenden. Zwar sind die Bezeichnungen »fumaroid« und »maleinoid« zu beschränkt, weil sie eben nur für gewisse Carbonsäuren gelten; aber die durch v. Baeyer eingeführten Präfixe »trans« und »cis« könnten in ganz ähnlichem Sinne auch hier benutzt werden. Trotzdem erscheint es mir zweckmässiger, die beiden verwandten Arten von Stereoisomerie doch lieber durch besondere Präfixe von einander zu unterscheiden, da dieselben ja auch an ein und derselben Substanz auftreten und alsdann zu Verwechselung Anlass geben könnten.

Ich führe deshalb statt der lateinischen Präpositionen »cis« und »trans« zur Unterscheidung der stereoisomeren Kohlenstickstoffverbindungen die griechischen Verhältnisswörter »Syn« und »Anti« und für gewisse complicirtere Fälle auch »Amphi« ein, welches v. Baeyer's »cis-trans« entspricht. Diese Namen dürften auch deshalb vorzuziehen sein, weil sie nicht wie »cis« und »trans« die Stellung der betr. Gruppen gewissermaassen subjectiv, dem Beschauer gegenüber, bezeichnen, sondern weil sie die relative räumliche Lage objectiv, gegenseitig, veranschaulichen. Für die Bezeichnung der Configurationen

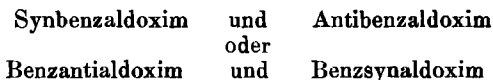


sind folgende, eigentlich selbstverständlichen Grundsätze befolgt worden: erstens beziehen sich die Präfixe Syn und Anti auf die räumliche Nähe bez. Entfernung desjenigen der beiden Radicale X bez. Y von dem am Stickstoff gebundenen Radicale Z, welches unmittelbar nach dem betr. Präfix genannt wird; und zweitens wird für den bisweilen vorkommenden Fall, dass nur das eine der beiden Radicale X oder Y mit dem Z intramolecular zu reagiren vermag, das andere aber nicht, die Bezeichnung so gewählt, dass das betr. Stereoisomere mit Nachbarstellung dieser intramolecular reagirenden Radicale zu einer »Syn«-verbindung, das entgegengesetzte Isomere also zu einer »Anti«-verbindung wird. Die folgenden Beispiele werden dies sofort klar machen.

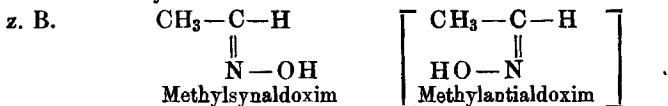
Die Nomenclatur der stereoisomeren Aldoxime werde so gleich an den wichtigsten Repräsentanten, den Benzaldoximen, erläutert. Hier hätte man für die beiden Stereoisomeren



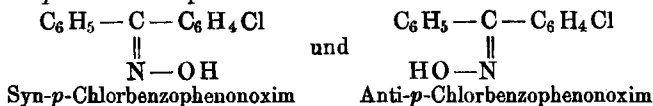
von vornherein die Wahl zwischen den an sich gleichberechtigten Namen:



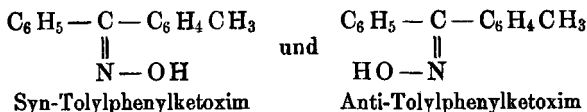
Von diesen wird jedoch nach dem zweiten obigen Grundsatz die zweite Bezeichnungweise deshalb vorgezogen, weil bekanntlich nur im sogen.  $\beta$ -Benzaldoxim das Aldehydwasserstoffatom zusammen mit dem Oximhydroxyl als Wasser austritt (unter Bildung von Benznitril und weil man dies durch den Namen »Benzsynaldoxim«, nicht aber durch den Namen »Antibenzaldoxim« anzudeuten vermag. Es werden danach also allgemein die Nitril bildenden, bisherigen sogen.  $\beta$ -Aldoxime wegen der räumlichen Nachbarschaft des Aldehydwasserstoffs und des Oximhydroxyls als Synaldoxime bezeichnet. In der Fettreihe kennt man also nur die Alkylsynaldoxime; die stereoisomeren Alkylantialdoxime fehlen hier.



Dieselbe Nomenclatur lässt sich ohne Schwierigkeit für die stereoisomeren Ketoxime benutzen. Ohne dass weitere Ausführungen nothwendig wären, hat man z. B. für die beiden Stereoisomeren *p*-Chlorbenzophenoxim:

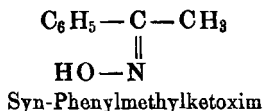


für die beiden Oxime des Tolyphenylketons

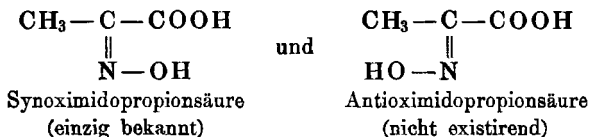


wobei man natürlich hier mit gleichem Rechte das erstere auch als Antiphenyltolylketoxim, das letztere auch als Synphenyltolylketoxim bezeichnen könnte.

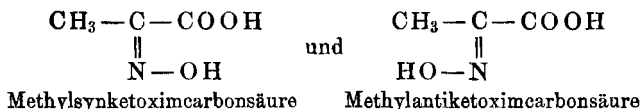
Dagegen wird man die nur in einer einzigen Configuration existenzfähigen Ketoxime vom Typus des Acetophenonoxims zweckmässig mit demjenigen Namen belegen, welcher die Nachbarschaft der bei der Beckmann'schen Umlagerung mit einander reagirenden Radicale ausdrückt; man wird also das Acetophenonoxim rationell bezeichnen als



Aehnliches wird man bei der Nomenclatur der in letzter Zeit in ziemlicher Anzahl aufgefundenen stereoisomeren Oximidocarbonsäuren berücksichtigen. Wie das Oximhydroxyl bei den Synaldoximen mit dem Aldehydwasserstoff in Nachbarstellung reagirt, so reagirt es häufig, wenn auch je nach der Natur der betr. Ketoximcarbonsäuren in verschiedenem Sinne, mit dem in Nachbarstellung befindlichen Carboxyl. Die Säuren mit Nachbarstellung dieser beiden Radicale waren also Synoximcarbonsäuren zu nennen. Man hätte demnach z. B.

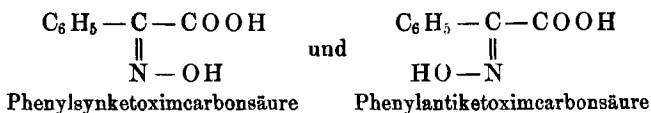


Noch zweckmässiger berücksichtigt und verallgemeinert man aber zugleich den Vorschlag Wallach's <sup>1)</sup>, alle derartigen Säuren, gleichwie die Ketoxime selbst, nach den beiden mit der Gruppe (CNOH) verbundenen Radicalen zu bezeichnen. Alsdann wird die  $\alpha$ -Oximidopropionsäure zur Methylketoximcarbonsäure und die obigen denkbaren beiden Raumisomeren zu



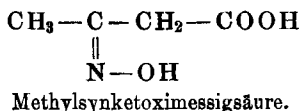
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 248, 160.

die beiden wirklich bekannten Oxime der Phenylglyoxylsäure zu

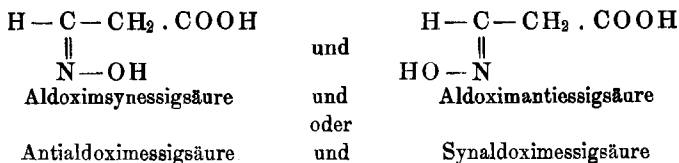


wodurch z. B. auch die Beziehung der ersteren zum Benzsynaldoxim und die der letzteren zum Benzantialdoxim und der intramoleculare Zerfall der Synoximcarbonsäure zu Wasser, Kohlensäure und Benzonitril ausgedrückt wird.

Das einzige und nur als Anhydrid (sog. Methylisoxazolone) existenzfähige Oxim der Acetessigsäure, der  $\beta$ -Oximidobuttersäure, oder nach Wallach der Methylketoximessigsäure, ist

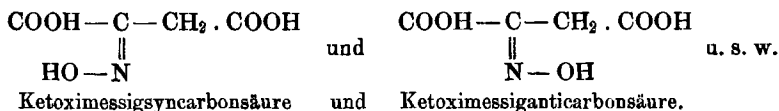


Die beiden vielleicht existirenden sogenannten  $\beta$ -Oximidopropionsäuren,  $\text{CHNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , deren eine jüngst von v. Pechmann dargestellt worden ist, sind nach Wallach Aldoximessigsäuren; ihre Bezeichnungen



sind so lange gleichwerthig, als nicht sicher festgestellt ist, ob das Oximhydroxyl leichter mit dem Aldehydwasserstoff unter Bildung von Cyanessigsäure oder mit dem Carboxyl unter Bildung von Isoxazol reagirt. Wenn, wie es wahrscheinlich ist, das erstere eintritt, so würden die Namen Synaldoximessigsäure und Antialdoximessigsäure vorzuziehen sein.

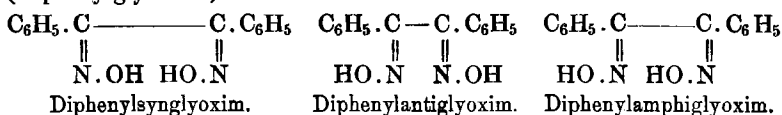
Bei complicirteren Oximen wird natürlich auch hier die Nomenclatur etwas schleppend, gestattet aber wenigstens immer noch die Unterscheidung der Stereoisomeren nach ihren Configurationen mit genügender Deutlichkeit. So kann man die beiden stereoisomeren Oximidobernsteinsäuren  $\text{COOH} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  unterscheiden als



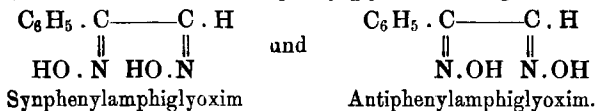
Dieselbe Nomenclatur lässt sich auch mit einigen Modificationen zur Unterscheidung von stereoisomeren Hydrazonen und überhaupt allgemein von Verbindungen der Form  $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix} > C = N - Z$  anwenden; doch werde hierauf erst an den geeigneten Stellen eingegangen.

Besonders entwickelt werden muss nur noch die Nomenclatur stereoisomerer Dioxime, und besonders der benachbarten Dioxime mit der Gruppe  $-CNOH-CNOH-$ , der substituirtten Glyoxime. Da auch hier der Name neben der Configuration zugleich die eventuell eintretende intramoleculare Reaction ausdrücken soll, so wird man diejenigen stereoisomeren Glyoxime, welche die Hydroxyle einander zuwenden und sich in Folge dessen leicht in ein ringförmiges Anhydrid verwandeln, als Synglyoxime bezeichnen. Die Glyoxime der entgegengesetzten Configuration, mit Gegenüberstellung der Oximhydroxyle, werden dadurch natürlich zu Antiglyoximen, und diejenigen Isomeren, welche die bei Monoximen selbstverständlich nicht mögliche asymmetrische Vertheilung der Hydroxyle besitzen, werden zweckmässig als Amphiglyoxime unterschieden, da das Präfix *Amphi* sehr treffend die unbestimmte, unregelmässige, also asymmetrische Anordnung charakterisirt.

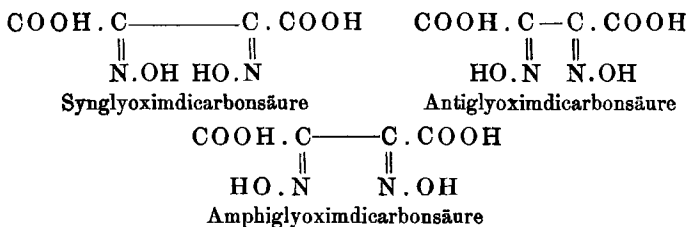
Man bezeichnet danach also z. B. die drei bekannten Benzildioxime (Diphenylglyoxime)



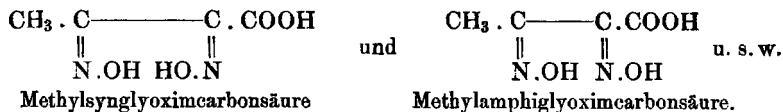
Von asymmetrischen Dioximen der Form  $X-CNOH-CNOH-Y$  können vier Stereoisomere, nämlich ausser dem Syn- und dem Antiglyoxime 2 verschiedene stereoisomere Amphiglyoxime existiren; diese letzteren wären aber nöthigenfalls auch ohne Schwierigkeit zu unterscheiden; so z. B. bei den Monophenylglyoximen folgendermaassen:



Die drei möglichen Dioximidobernsteinsäuren, von denen allerdings bisher nur 2 von Hrn. Söderbaum isolirt werden konnten, sind



und die beiden von Hrn. Nussberger soeben dargestellten zwei Stereoisomeren der sogenannten  $\alpha\beta$ -Diisonitrosobuttersäure = Methylglyoximcarbonsäure erhalten die Configurationen und Bezeichnungen



Da sich die Synglyoxime und auch gewisse Synaldoxime mit einem in  $\beta$ -Stellung zur Aldoximgruppe befindlichen Carbonyl bekanntlich leicht in ringförmig geschlossene innere Anhydride umwandeln, so werde bei dieser Gelegenheit auch die Nomenclatur stickstoffhaltiger Ringe, welche bei der Entdeckung der Thiazole von mir vorgeschlagen<sup>1)</sup> und auch von verschiedenen Seiten angenommen worden ist, nochmals berührt, erweitert und gegenüber den etwa gleichzeitig veröffentlichten Vorschlägen O. Widman's<sup>2)</sup> aufrecht erhalten.

Widman's Bezeichnung aller stickstoffhaltigen sechsgliedrigen Ringe (mit sogenannten centrischen Bindungen) als Azine und deren Eintheilung nach der Zahl der Stickstoffatome in Monazine, Diazine, Triazine u. s. w. ist gewiss ausserordentlich glücklich getroffen und allgemein befolgt worden. Allein die bedingungslose Uebertragung dieses Nomenclaturprinzips auf die analogen stickstoffhaltigen Fünfringe ist deshalb nicht consequent, weil die dem einfachsten Azin  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{N})$  entsprechende Substanz mit fünf Gliedern nicht der Formel  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$ , sondern der Formel  $\text{C}_4\text{H}_4(\text{NH})$  entspricht, also den Stickstoff nicht als »Azot«, sondern als Jmid enthält. Die Sylbe »Azo« muss aber correcter Weise für die Bezeichnung der Gruppe  $(\text{N})^{\text{III}}$  innerhalb der Ringe beschränkt bleiben, und darf nicht gleichzeitig die Gruppe  $(\text{NH})$  charakterisiren. Somit ist der Ring  $\text{C}_4\text{H}_4(\text{NH})$  nicht Azol zu nennen — das Azol an sich existirt nicht —, sondern vielmehr Jmidol.

Die eben berührte Inconsequenz zeigt sich in unliebsamer Weise bereits bei der Bezeichnung der fünfgliedrigen Ringe von der Formel  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{NH})\text{N}$ . Dieselben besitzen allerdings zwei, aber völlig ungleichwerthige Stickstoffatome, müssen aber nach Widman trotzdem Diazole genannt werden.

Meine Nomenclatur derartiger Fünfringe ist begründet auf den correcten Bezeichnungen Imidol für Pyrrol, Thiol für Thiophen und Oxol für Furfuran, Namen, welche dem diesen Substanzen ähnlichen Benzol auch äusserlich nachgebildet sind, wenn sie sich wohl auch leider kaum mehr werden einbürgern lassen. In diesen kann nunmehr aber  $(\text{CH})$  durch  $(\text{N})$  ersetzt werden, und man erhält so die sehr

1) Diese Berichte XXI, 9468; Ann. Chem. Pharm. 249, 1.

2) Journ. für prakt. Chem. 38, 186.

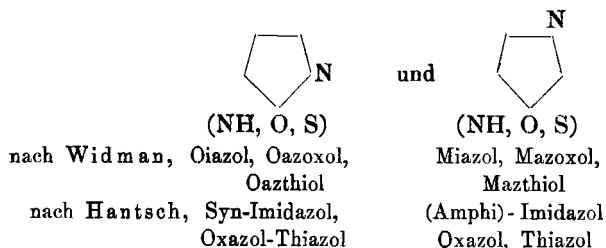
durchsichtigen Namen für  $C_3H_3(NH)N =$  Imidazole,  $C_3H_3(O)N =$  Oxazole und  $C_3H_3(S)N =$  Thiazole.

Um die Stellungsisomerie innerhalb der Ringe zu kennzeichnen, lehnt sich Widman an die Nomenclatur der Biderivate des Benzols an; er unterscheidet z. B. die drei isomeren Diazine als »Oiazin, Miazin und Piazin«, die zwei isomeren Azthiole (Thiazole) als »Oazthiol und Mazthiol« u. s. w. Derartige Namen sind allerdings kurz; allein gegen dieselben ist einzuwenden, dass sie, einem deutschen Ohre wenigstens, bisweilen geradezu sonderbar klingen, dass sie manchmal durch Ausstossung gerade des charakteristischen Consonanten den Wortbildungsregeln widersprechen und deshalb undeutlich werden (Oiazol, Mazthiol u. s. w.) und dass sie endlich, weil von den Biderivaten des Benzols entlehnt, eben nur auf Ringe mit zwei, nicht aber auf Ringe mit drei und mehr fremdartigen Gruppen angewandt werden können.

Diese Mängel werden fast vollständig vermieden, wenn man folgendem Vorschlage folgt: Die gegenseitige Stellung der fremdartigen Atomgruppen innerhalb eines Ringes (mit centrischen Bindungen) wird durch die Präfixe »Syn«, »Anti« und »Amphi« unterschieden. Syn bedeutet die Nachbarstellung, Anti die Gegenstellung, also symmetrische Vertheilung und Amphi die unregelmässige Stellung, also asymmetrische Vertheilung der betr. Radicale.

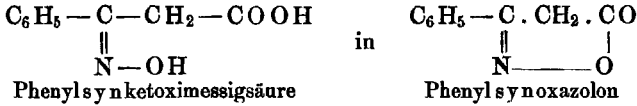
Bei den Fünfringen kann die Nomenclatur sehr vereinfacht werden. Dieselben können, wie viele fremdartige Atomcomplexe sie auch enthalten mögen, hinsichtlich der übrig gebliebenen Methin- gruppen nur in zwei Stellungsisomeren existiren, als »Amphi-azole« und »Syn-azole«.

Da die ersteren am häufigsten vorkommen, beständiger und besser untersucht sind, als die letzteren, und auch bisher schlechthin als Imidazole, Oxazole und Thiazole bezeichnet worden sind, so braucht man ihnen das Präfix Amphi in der Regel nicht anzufügen; man wird nur die Isomeren mit Nachbarstellung aller fremdartigen Gruppen, welche von Widman O-azole, von mir selbst früher, durchaus uncharakteristisch, Js-azole genannt worden sind, als Syn-azole bezeichnen. Man hat danach z. B.:

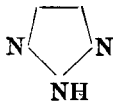




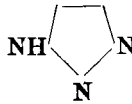
Durch die letztere Bezeichnungsweise wird zugleich angedeutet, dass sich gewisse »Synoxime« zu »Synoxazolen« anhydrisiren; z. B.



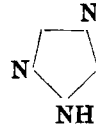
Ebenso deutlich können auch Fünfringe mit nur zwei Methin-  
gruppen und drei fremdartigen Radicalen namentlich unterschieden  
werden. Um dies nur für die einfachsten Ringe von der Formel  
 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{NH})\text{N}_2$  zu entwickeln, so sind diese »Triazole« Widman's  
vielmehr Imidodiazole oder Azimidazole. Sie können in drei Isomeren  
auftreten, welche sich nach Widman nur sehr schwierig, nach meinen  
Vorschlägen aber ungezwungen benennen lassen:



Syn-azimidazol



Syn-imidodiazol



Amphimidodiazol

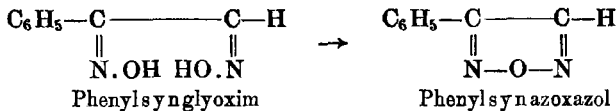
Das Synazimidazol ist danach mit dem Ostriazol v. Pechmann's<sup>1)</sup> identisch, das Amphimidodiazol die Muttersubstanz der schlechthin »Triazole« genannten Bladin'schen Verbindungen. Die chemische Natur dieser Körper dürfte aber durch erstere Namen viel deutlicher als durch die letzteren ausgedrückt werden.

Auf die Nomenclatur der verwandten Ringe  $\text{C}_3\text{H}_2\text{ON}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_2\text{SN}_2$  sowie der »Imidotriazole«  $\text{CH}(\text{NH})\text{N}_3$  braucht nicht besonders eingegangen zu werden. Von diesen Substanzen werde nur hervorgehoben das sogen. »Furazan« Wolff's, welches nach mir genannt wird



Syn-azoxazol

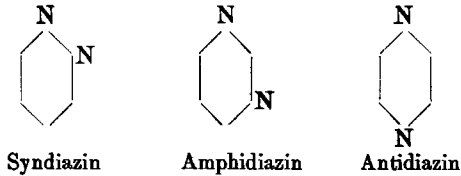
Abgesehen von seiner Kürze und seiner etwas bequemerem Aussprache hat der Name »Furazan« keine Vorzüge; er ist nicht einmal consequent gebildet, da er eigentlich den Ring  $\text{C}_3\text{H}_3\text{ON}$ , also das Oxazol bezeichnet, und die Anwesenheit zweier Stickstoffatome nicht andeutet. Auch dass sich »Synazoxazole« aus Synglyoximen bilden können<sup>1)</sup>:



<sup>1)</sup> Vergl. die folgende Abhandlung des Hrn. A. Russanow.

wird durch den Namen »Furazan« ebenso wenig ausgedrückt, als die nahe Beziehung zum »Osotriazol«; wohl aber erkennt man dieselbe sofort durch die Bezeichnungen Synazoxazol und Synazimidazol.

Während die stellungsisomeren Fünfringe durch »Syn« und »Amphi« unterschieden werden können, bestehen die stellungsisomeren Sechsringe in den drei Formen der Syn-, Amphi- und Anti-azine, was z. B. ohne weiteren Commentar durch folgende Formeln der drei Diazine verdeutlicht wird:



Zürich, im October 1891.

561. Georg Wagner: Zur Oxydation aromatischer Verbindungen mit der Seitenkette  $C_3H_5$ .

Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die soeben erschienene Untersuchung von F. Tiemann<sup>1)</sup> »Ueber Oxydationsproducte des Safrols« giebt mir zu den folgenden Bemerkungen Anlass.

In einer<sup>2)</sup> von meinen, vor etwa 3 Jahren erschienenen Abhandlungen, in denen gezeigt wurde, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Alkohole, welche Aethylenbindungen enthalten, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat mehrsaurige Alkohole liefern, habe ich hervorgehoben, dass letztere auch von anderen Forschern unter den Oxydationsproducten beobachtet, aber als solche nicht erkannt worden sind. So sprach ich unter Anderem die Vermuthung aus, die von Schiff<sup>3)</sup> bei der Oxydation des Safrols durch Kaliumpermanganat erhaltene, bei 59° schmelzende, krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{12}O_4$  sei das dem Safrol entsprechende Glycol.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 2879.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 3355.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 1935.