

Rhodanat,  $[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{CNS}$ . Saugt man in eine Lösung von Rhodankalium eine kalte Lösung von reinem Chlorid, so entsteht sogleich ein dichter, krystallinischer, lebhaft grün gefärbter Niederschlag, der nach Auswaschen mit Alkohol bis zum Verschwinden der Eisenchloridreaction und nachherigem Waschen mit Aether reines Rhodanid ist.

0.0818 g Sbst.: 0.0374 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.0695 g Sbst.: 0.1076 g  $\text{Ag Br}$  +  $\text{Ag CNS}$ .

$[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{CNS}$ . Ber.  $\text{Co}$  17.10,  $\text{CNS}$  16.81.

Gef. » 17.39, » 16.56.

In Wasser ist das Rhodanat schwer löslich.

Chloromercurat. Quecksilberchloridlösung erzeugt mit reinem Dibromotetramminchlorid sofort eine schwere, grüne, aus kleinen Prismen bestehende Fällung.

Zürich, Universitätslaboratorium, Februar 1905.

#### 180. A. Hantzsch: Zur Nomenclatur von Verbindungen mit veränderlicher Constitution.

(Eingegangen am 18. Februar 1905.)

Je mehr unsere Kenntniss von der weiten Verbreitung intramolekularer Umlagerungen, namentlich von Wasserstoffverbindungen, beim Uebergang in Salze und Ionen zunimmt, um so mehr wächst auch das Bedürfniss, ursprüngliche und umgelagerte Stoffe, also vor allem echte Säuren und Pseudosäuren, sowie echte Basen und Pseudobasen durch eine allgemein anwendbare und zugleich einfache und prägnante Nomenclatur zu unterscheiden. Die betreffenden Bezeichnungen sollen also nicht nur für gewisse specielle Gruppen geeignet sein, sondern auf die sämtlichen, chemisch recht heterogenen Körperklassen übertragen werden können, die sich bei der Salzbildung isomerisiren. Dieser Anforderung entsprechen einige neuerdings eingeführte, an sich nicht unzweckmässige Specialnamen nicht in genügendem Umfang; dies gilt vor allem für die von mir bei Entdeckung der sauren Formen der echten Nitrokörper eingeführte Bezeichnung, »Isonitrokörper«, sowie für den von Bamberger eingeführten Ersatznamen »Nitronsäuren«. Denn der Name »Isonitrokörper« für diese sauren Substanzen bringt deren wesentlichen Unterschied von den indifferenten Nitrokörpern nicht nur nicht zum Ausdruck; er ist sogar incorrect deshalb, weil, wie unten ausgeführt werden wird, das Präfix Iso ausschliesslich zur Bezeichnung scharf gesonderter, constitutiv unveränderlicher Isomeren reservirt werden muss. Aber auch

der an sich prägnantere Name »Nitronsäuren« vermag den engen Zusammenhang zwischen isomerisirten und ursprünglichen Nitrokörpern nur bei Mononitroderivaten, aber schon nicht mehr bei Polynitrokörpern auszudrücken; denn es müsste alsdann die saure Form des Dinitromethans als Nitromethannitronsäure und die des Nitroforms (Trinitromethans) als Dinitromethannitronsäure bezeichnet werden. Ähnliches gilt natürlich für den Namen Nitriminsäuren für die sauren Nebenformen gewisser Nitrimine nach R. Scholl. Vor allem aber führt diese nächstliegende und auch schon früher von mir erwogene Ableitung des Namens der echten Säure aus dem der Pseudosäure durch Anfügung des Suffixes »Säure« bei ihrer Verallgemeinerung bisweilen zu Verwechslungen (z. B. müsste die saure Form aus Isatin Isatinsäure heissen) — und ist deshalb auf Rath von P. Jacobson von mir fallen gelassen worden.

Eine allgemein anwendbare Nomenclatur für Körper mit veränderlicher Constitution soll überhaupt von der Constitution der isomerisierbaren und isomerisirten Stoffe unabhängig sein. Erstens weil die Constitution namentlich der Letzteren häufig noch nicht bestimmt, also mehrdeutig, ist, wie z. B. die der farbigen Violurate und der analogen Salze aus anderen Oximidoketonen, Chinonoximen und sogen. Nitrolsäuren, in denen sich die Gruppen  $\text{CO.C:NOH}$  und  $\text{NO}_2.\text{C:NOH}$  in chromophore Complexe von noch nicht sicher bestimmter Structur umgelagert haben, oder die der aus Nitraminen  $\text{R.NH.NO}_2$  hervorgehenden Säuren und Salze von der Form  $\text{R.N}_2\text{O.OH(Me)}$ , deren Gruppe  $\text{N}_2\text{O}$  zwei verschiedenen Formeln entsprechen kann u. s. w. Zweitens weil durch rationelle Namen der genetische Zusammenhang zwischen den ineinander überführbaren Formen sehr häufig nicht wiedergegeben werden kann. Dies zeigt sich noch deutlicher als an dem obigen Namen der Nitronsäuren, an den rationellen Namen der »Enolformen« aus Ketonen; z. B. der Enolform aus Acetessigäther als  $\beta$ -Oxyerotonsäureester und der Enolform aus Acetyldibenzoylmethan als Methylidibenzoylvinol nach Anschütz<sup>1)</sup> oder als Dibenzoylpropenol. Und wie jedenfalls wegen dieses Uebelstandes der Name  $\beta$ -Oxyerotonsäureester jetzt fast ausser Gebrauch gekommen ist, so werden sich auch die letzteren Namen kaum einbürgern. Dasselbe Bedenken ist gegen den rationellen Namen Oxymethylenverbindungen für die sauren Formen aus Formylverbindungen zu erheben; denn Oxymethylenampher und Bromformylampher erscheinen danach nicht als nächste Verwandte. Endlich führt überhaupt die Bezeichnung der hydroxyhaltigen desmotropen Formen aus Aldehyden und Ketonen als Enolformen zu zusammengesetzten und schleppenden Namen (Enol-

<sup>1)</sup> Lehrbuch der anorgan. Chemie 1903, 350.

form des Acetessigesters, des Formylphenylessigesters, des Acetons u. s. w.).

Das folgende einfache Nomenclaturprincip genügt meines Erachtens allen Anforderungen. Für die wichtigsten hier in Betracht kommenden Körper, die isomerisierbaren Wasserstoffverbindungen, also für Pseudosäuren und die isomeren echten Säuren gelte Folgendes:

1 Wenn der bisher übliche Name sich auf die Pseudosäure bezieht, so wird aus ihm der Name der echten Säure nur durch die Vorsilben »*aci*«, ohne jede sonstige Aenderung gebildet.

2. Wenn der bisher übliche Name sich auf die echte Säure bezieht, so wird aus ihm der Name Pseudosäure nur durch die Vorsilben »*pseudo*« ohne jede sonstige Aenderung gebildet.

Hierbei sind, gemäss dem Vorschlage von P. Jacobson, die beiden Präfixe »*aci*« und »*pseudo*« mit kleinen Anfangsbuchstaben zu schreiben, wie dieses auch für Bezeichnungen wie *ortho*, *cis*, *syn* u. a. üblich ist.

Die Zweckmässigkeit und allgemeine Anwendbarkeit dieser Nomenclatur ergibt sich aus Folgendem:

Zu 1. Die Ableitung der Namen von echten Säuren aus den Namen von Pseudosäuren durch die Vorsilben *aci* gestaltet sich überall sehr einfach. Die Enolderivate aus Aldehyden und Ketonen werden zu *aci*-Aldehyden und *aci*-Ketonen; also z. B. die Enolformen aus Dibenzoylacetone, Malonsäureester, Diketopentamethylen u. s. w. zu *aci*-Dibenzoylacetone, *aci*-Malonsäureester, *aci*-Diketopentamethylen, u. s. w.; wobei auch zwei- oder mehr-werthige Enole als *diaci*- oder *polyaci*-Körper unterschieden werden können, also z. B. das Dinatriumsalz aus Hydroresorcin als *diaci*-Hydroresorcinnatrium. Sogenanntes Desmotroposantonin wird zu *aci*-Santonin, und  $\beta$ -Oxycrotonsäureester zu *aci*-Acetessigester, analog wie die Enolform des Acetons zu *aci*-Aceton; die Salze aus Succinylbernsteinsäureester, deren Constitution noch unbestimmt ist, deriviren vom *diaci*-Succinylbernsteinsäureester; die sauren Formylderivate, also die Enolformen aus Aldehyden, können nicht nur Oxymethylenkörper, sondern *aci*-Formylkörper genannt werden; Oxymethylenampher würde als *aci*-Formylampher seine Beziehungen zum Formyl- und Bromformylampher direct zum Ausdruck bringen.

Die farbigen Salze aus Oximidoketonen und Chinonoximen werden zu Salzen von *aci*-Oximidoketonen und *aci*-Chinonoximen — gleichviel ob z. B. die Letzteren die Structur von Nitrosophenolen oder eine andere Constitution besitzen. Die Salze aus Phenolphthalein, deren Constitution neuerdings wieder discutirt wird, deriviren vom *aci*-Phenolphthalein u. s. w. — Primäre Nitramine (und gewisse Nitrimine) isomerisiren und ionisiren sich danach zu Salzen und Ionen von *aci*-Nitraminen (und *aci*-Nitriminen); also z. B. Nitroharnstoff und Nitro-

urethan zu *aci*-Nitroharnstoff und *aci*-Nitrourethan; Phenylnitramin, das natürlich schon als Pseudosäure,  $C_6H_5.NH.NO_2$ , nicht mehr Diazobenzolsäure genannt werden darf, zu *aci*-Phenylnitramin  $C_6H_5.N_2O.OH(Me)$ . — Säureamide und Imide geben danach Salze von *aci*-Amiden und *aci*-Imiden mit der Gruppe  $-C \begin{smallmatrix} \searrow OMe \\ \swarrow NH \end{smallmatrix}$ , also z. B.

Natriumsalze des *aci*-Urethans  $HN:C \begin{smallmatrix} \searrow OC_2H_5 \\ \swarrow ONa \end{smallmatrix}$ , *aci*-Benzamids, *aci*-Acetbromamids, *aci*-Phtalimids u. s. w. Dasselbe gilt für andere Verbindungen mit der Gruppe  $CO.NH$ : die Salze aus Isatin sind *aci*-Isatinsalze; Benzoylcyanamid,  $C_6H_5.CO.NH.CN$ , das als Pseudosäure von mir erwiesen worden ist, bildet Salze und Ionen des *aci*-Benzoylcyanamids, womit die Frage offen bleiben kann, ob sie der Formel  $C_6H_5.C(OMe):N.CN$  oder der Formel  $C_6H_5.CO.N:C:NMe$  entsprechen.

Die sauren Formen der echten Nitrokörper werden analog künftig weder Isonitrokörper noch Nitronsäuren, sondern einfach *aci*-Nitrokörper heißen; sogen. Isodinitromethan oder Nitromethannitronsäure wird also *aci*-Dinitromethan, Isonitroform oder Dinitromethannitronsäure wird *aci*-Nitroform oder *aci*-Trinitromethan genannt werden. Nitrophenole, die ebenfalls als Pseudosäuren erwiesen werden sollen, und deren saure Formen durch Namen wie Phenolnitronsäuren oder Chinonnitronsäuren überhaupt nicht correct bezeichnet werden könnten, geben danach farbige Ionen und Salze von *aci*-Nitrophenolen; die Pikrate sind nicht Salze des echten (farblosen) Trinitrophenols, sondern des isomerisirten *aci*-Trinitrophenols, was natürlich nicht hindert, diese Salze auch ferner Pikrate zu nennen. — Durch Isomerisation des Cyanofoms  $H.C(CN)_3$  bilden sich Ionen und Salze des *aci*-Cyanofoms  $C(CN)_2:C:NH$ . So würde man auch gegenüber dem echten Cyanwasserstoff die saure salzbildende tautomere Form  $C:NH$  *aci*-Cyanwasserstoff und die Metallcyanide  $C:NMe$  *aci*-Cyanide nennen können.

Die Bezeichnung »*aci*« ist allerdings in ganz vereinzelten Fällen — meines Wissens nur bei den »Diacipiperazinen« — in anderem Sinne, nämlich zur Bezeichnung ketonartiger Nebenformen, also synonym mit der prägnanteren Vorsilbe »Keto« verwandt worden. Da aber derartig gebildete Namen den Anschein erwecken, als ob es sich wirklich um acide Formen handele, so darf wohl billiger Weise verlangt werden, die Vorsilbe *aci* für derartige Tautomere nicht mehr zu gebrauchen. Die sogen. Diacipiperazine wären also von nun ab ausschliesslich Diketopiperazine oder Piperazone zu nennen.

Zu 2. Wenn der bisher übliche Name einer Wasserstoffverbindung sich auf die echte Säure bezieht, die reelle Verbindung aber notorisch eine Pseudosäure ist, so wird diese durch das Präfix *pseudo* gekennzeichnet. Dies ist in vielen Fällen bereits geschehen, jedoch noch

nicht consequent durchgeführt. Da also z. B. die violetten Violurate natürlich ihren Namen beibehalten müssen, so werden reelle farblose sogen. Violursäure und ihre ebenfalls farblosen Ester vielmehr *pseudo-Violursäure* und *pseudo-Violursäureester* zu nennen sein; desgleichen ist die farblose, kaum saure Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2) : \text{NOH}$  natürlich eine *pseudo-Nitrolsäure*, da die rothen Salze natürlich von der echten Nitrolsäure deriviren. So ist die freie sogen. Barbitursäure als wahrer Malonylharnstoff thatsächlich *pseudo-Barbitursäure*. So erscheinen die nicht direct salzbildenden Tautomeren oder Isomeren der echten Oxyazokörper oder Azophenole, die Chinonhydrazone, als *pseudo-Oxyazokörper* oder als *pseudo-Azophenole*, ähnlich wie die von Auwers und Zincke entdeckten alkalilöslichen Isomeren der echten Phenole, die Chinolderivate sehr zweckmässig schon *pseudo-Phenole* genannt worden sind; wobei diese Namen allerdings ausschliesslich für die Ketoformen und nicht auch für die isomeren oder tautomeren echten Phenole gebraucht werden möchten. — Freie Cyanursäure und freie Harnsäure werden unter der Voraussetzung, dass beide keine Hydroxylverbindungen, sondern Lactame sind, *pseudo-Cyanursäure* und *pseudo-Harnsäure* genannt werden müssen.

Die beiden letzt erwähnten Namen zeigen zugleich, dass man die Praefixe *pseudo* und *iso* scharf unterscheiden und richtig anwenden muss, um Inconsequenzen und Verwechslungen zu vermeiden — was bisher nicht immer geschehen ist. Die Vorsilbe *pseudo* muss von nun ab in Anlehnung an den zuerst von A. v. Baeyer entwickelten Begriff von Pseudoformen = Nebenformen und den Namen Pseudomerie, ausschliesslich für die sich bei der Salzbildung umlagernden Körper reservirt bleiben, darf also nicht zur Unterscheidung von echten, scharf gesonderten Isomeren dienen. Diese müssen, dem allgemeinen Gebrauch entsprechend, ausschliesslich durch die Vorsilben *iso* bezeichnet werden. Tautomere oder Pseudoverbindungen dürfen also nicht mehr Isoverbindungen genannt werden. Dieses Princip lässt sich auch ohne Schwierigkeit durchführen; denn die mit Unrecht durch *pseudo* und *iso* bezeichneten Stoffe sind wenig zahlreich und können fast ausnahmslos leicht anders, meist rationell, benannt werden. Unrichtig als Pseudokörper werden bezeichnet erstens einige echte Structurisomere, wie Pseudopentan, Pseudobutylen, Pseudophenanthrolin, Pseudoopiansäure, Pseudoionon, Pseudoleukanilin und Pseudophenyllessigsäure, für welche rationelle Namen theils bestehen, theils gebildet werden können<sup>1)</sup>; zweitens einige Stoffe, zu denen Isomere

<sup>1)</sup> Richtig gebildet und beizubehalten ist natürlich der Name *pseudo-Harnstoffe* für die Körper, die sich von der tautomeren Nebenform des Harnstoffes  $\text{HO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$  ableiten.

überhaupt nicht existiren und nicht existiren können, wie Pseudonitrole und Pseudoschwefelcyan, bei deren Namen also das Pseudo als überflüssig und irreführend einfach wegzulassen ist; drittens einige Stoffe, die den betreffenden Muttersubstanzen nicht einmal isomer, sondern nur genetisch verwandt sind, wie Pseudoharnsäure und Pseudomorphin, die also weder Pseudo- noch Iso-Verbindungen sind und deshalb unbedingt rationell benannt werden müssen, was ja auch z. Th. schon geschehen ist (Pseudoharnsäure = Carbamido-malonylharnstoff). Und wenn in praxi einige durch langjährigen Gebrauch besonders eingebürgerte Namen sich nicht ohne weiteres verdrängen lassen werden (was allerdings eigentlich nur für die Gruppe des »Pseudocumols« gilt), so wird wenigstens eine rationelle Nomenclatur auf einen solchen Gebrauch unrichtig gebildeter Namen keine Rücksicht zu nehmen brauchen.

Zu der zweiten Kategorie von Stoffen, die also Pseudoverbindungen (Pseudosäuren) sind, aber bisher nicht correct als Isoverbindungen (Isosäuren) bezeichnet werden, gehören ebenfalls nur wenige, allerdings besonders wichtige Stoffe: die Pseudoformen der echten Cyan-derivate, die also den üblichen Namen Isocyanderivate gegen den rationellen Pseudocyanderivate vertauschen müssen. Denn echte Cyansäure  $\text{HO.CN}$  und Carbimid  $\text{O:C:NH}$  stehen im Verhältniss der Pseudomerie; erstere ist somit nicht mehr »normale« Cyansäure, sondern schlechthin Cyansäure und letztere nicht mehr Isocyansäure, sondern *pseudo*-Cyansäure zu nennen<sup>1)</sup>. Damit werden natürlich auch die Isocyansäureester zu *pseudo*-Cyansäureestern, sogenannte Isocyanursäure zu *pseudo*-Cyanursäure, die Senföle zu *pseudo*-Thiocyansäureestern oder zu *pseudo*-Rhodaniden u. s. w. Auch die »Stickstoff«-Cyanid- $\text{R.N:C}$  sind natürlich nicht Isocyan- sondern Pseudocyan-Derivate; man könnte danach von *pseudo*-Cyankalium und müsste von *pseudo*-Nitrilen (statt Isonitrilen sprechen, wenn man nicht diese Derivate der sauren Form des echten Cyanwasserstoffs gemäss dem obigen Vorschlag *aci*-Cyanide zu nennen vorziehen will.

Die im Vorstehenden an echten Säuren und Pseudosäuren entwickelte Nomenclatur ist auch auf alle übrigen verwandten, tautomeren Körperklassen bequem zu übertragen und auch z. Th. bereits übertragen worden. Stoffe, die mit Säuren unter intramolekularer Veränderung Salze bilden, habe ich bekanntlich als Pseudobasen bezeichnet, also z. B. Phenylmethylacridol und Triamigotriphenylcarbinol als Pseudoammoniumbasen; die *syn*-Diazohydrate können *pseudo*-Diazoniumhydrate genannt werden; die farbigen sogen. Nitraniline sind, wie später gezeigt werden wird, thatsächlich »*pseudo*-Nitraniline.

<sup>1)</sup> Das gesonderte, nicht umwandelbare Isomere der Cyansäure ist bekanntlich die Knallsäure  $\text{HO.N:C}$ : diese könnte danach mit Recht Isocyan-säure genannt werden.

So könnte man auch umgekehrt aus dem Namen von Pseudobasen den der isomeren echten Hydroxylbasen durch das Praefix »baso-« ableiten, nur dass hierfür noch kein Bedürfniss vorliegt.

Metallderivate, die sich von Pseudosäuren ableiten, sind schon von H. Ley zweckmässig »Pseudosalze« genannt worden. Hierher gehören namentlich die sogen. Stickstoffsalze des Quecksilbers; also z. B. das vom echten Nitroform, also der Pseudosäure, abzuleitende Nitroformquecksilber  $\text{Hg} \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3$ ; das Mercuriacetamid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{Hg}$ ; das der *pseudo*-Cyanursäure  $(\text{CO})_3(\text{NH})_3$  zugehörige Mercuri-*pseudo*-Cyanurat  $(\text{CO})_3(\text{Nhg})_3$ , das also dem echten Mercuricyanurat  $(\text{CN})_3(\text{Ohg})_3$  isomer ist. Als Pseudosalze zu bezeichnen sind ferner die von den Carbinolbasen = Pseudobasen mit der Gruppe  $\overset{\text{III}}{\text{N}}-\text{C}(\text{OH})$  derivirenden *pseudo*-Ammoniumcyanide  $\overset{\text{III}}{\text{N}}-\text{C}(\text{CN})$ , die vorübergehend auch als Ionen der echten Ammoniumcyanide  $\overset{\text{V}}{\text{N}}-\text{C}$  existiren; endlich die *syn*-Diazocyanide  $\text{CN} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{Ar}$ , die sich partiell zu den Ionen der echten Diazoniumcyanide  $\text{N} \cdot \text{N} < \overset{\text{Ar}}{\text{N}}\text{C}$  isomerisiren, also auch *pseudo*-Diazoniumcyanide genannt werden könnten.

Endlich ist die neue Nomenclatur zur Bezeichnung gewisser weitverbreiteter, structurell aber noch nicht exact formulirbarer Umlagerungen bei Benzolderivaten geradezu unentbehrlich.

Wie später ausführlich gezeigt werden wird, bilden sich aus zahlreichen echten, farblosen Benzolderivaten durch Verschiebung von Wasserstoffatomen und gleichzeitigen Bindungswechsel im Benzolring farbige isomere oder tautomere Formen. Hierher gehören ausser den bereits erwähnten *aci*-Nitrophenolsalzen und *pseudo*-Nitranyliden auch die farbigen Salze aus gewissen Oxyaldehyden, Oxyketonen, Oxy- und Amido-Carbonsäureestern, z. B. aus Dioxyterephthalsäureester u. s. w. — Körper, die sich also zu den farblosen, echten Benzolderivaten ähnlich verhalten, wie farbige Violurate und Nitrolate zu farbloser *pseudo*-Violursäure und *pseudo*-Nitrolsäure. Alle diese weitverbreiteten, von einem chinoiden, oder allgemein gesprochen, von einem mehr als sechswerthigen »verzerrten« Benzolring abgeleiteten Formen seien als »*pseudo*-Benzoderivate« bezeichnet. Dieser empirische Name ist auch hier deshalb zweckmässig, weil die Structur dieser *pseudo*-Benzoderivate (wieder ähnlich wie die der Violurate und Nitrolate) noch unbestimmt und nur so viel bekannt ist, dass sie nicht mehr die Constitution unveränderter Benzoderivate besitzen können. — Bei meinen weiteren Untersuchungen über intramolekulare Umlagerungen werde ich also dem hier dargelegten Princip der Nomenclatur folgen, und ich glaube auch, dessen allgemeine Annahme empfehlen zu dürfen.