476. Karl Heumann: Zur Nomenklatur einiger Azoverbindungen.

(Eingegangen am 1. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nomenklaturfragen bedürfen meist eine vorsichtige Behandlung, denn die Entscheidung über die Zweckmässigkeit einer Benennungsweise wird oft in hohem Grad durch rein persönliche Auffassung beeinflusst, und durch die versuchte Abänderung bereits im Gebrauch befindlicher Namen kann unter Umständen die Sachlage noch verschlimmert werden, wenn die Vorzüge der neuen Nomenklatur nicht so überzeugend sind, dass letztere zur allgemeinen Annahme gelangt; anderenfalls wird nur eine weitere Bezeichnungsweise für dieselben Körper in die Literatur eingeführt.

Trotz dieser Bedenken dürfte es wohl an der Zeit sein die Aufmerksamkeit auf die Nomenklaturverhältnisse der Azokörper zu lenken, deren Gebiet sich in neuerer Zeit so ausserordentlich vergrössert hat, und einige Wünsche auszusprechen, welche darauf hinzielen Missverständnisse zu vermeiden und die Namen etwas übersichtlicher zu gestalten.

1) Azobenzol. Dieser allgemein gebräuchliche Name für die Verbindung $C_6H_5N = NC_6H_5$ ist zu sehr eingebürgert, um abgeändert werden zu können. Wenn im Kolbe'schen Lehrbuch der org. Chemie von dem Bearbeiter desselben, Hrn. E. v. Meyer, neben dem Namen Azobenzol auch die Bezeichnung Azodiphenyl als eine „correctere“ eingeführt wird und sämmtlichen vom Azobenzol sich ableitenden, oder ihm analogen Verbindungen derartige Namen beigelegt werden, z. B. Hydrazodiphenyl, Azoxydinaphtyl u. s. w., so ist dies wohl kein Vortheil, da wir sofort geneigt sind diese Körper als Diphenylverbindungen u. s. w. aufzufassen, d. h. als Verbindungen, bei welchen die beiden Benzolkerne direkt verbunden sind.

Azodiphenyl könnte die Constitution
$$\begin{array}{c} C_6H_4N \\ | \\ C_6H_4N \end{array} \text{ oder } C_6H_5 - C_6H_4N \equiv NH_4C_6H_5$$
 besitzen, und ein der letzten Formel entsprechend constituirtes Dinitroazodiphenyl wurde von H. Wald¹⁾ bereits dargestellt. Es kann also nur Missverständnisse herbeiführen, wenn man statt des Namens Azobenzol die an sich nicht unrichtige Bezeichnung Azodiphenyl anwendet.

2) Substitutionsderivate des Azobenzols. Die bei Einwirkung von Brom auf Azobenzol entstehende Verbindung $C_6H_4BrN = NC_6H_4Br$ nannte Werigo²⁾ Dibromazobenzol und dem entsprechend erhielten die aus Chlornitrobenzolen durch Reduktion entstehenden

¹⁾ Diese Berichte X, 137.²⁾ Ann. Chem. Pharm. 165, 189.

Verbindungen, $C_6H_4ClN \equiv NC_6H_4Cl$, den Namen Dichlorazobenzol. Weiter kennen wir auch Derivate des Azobenzols, in welchen 3, oder 4 Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe, durch Chlor u. s. w. substituiert sind, und diese Verbindungen wurden stets als Tri- und Tetraderivate bezeichnet. In neuerer Zeit ist jedoch von den HH. H. Limpricht¹⁾, O. Jordan²⁾, A. T. Neale³⁾, H. von Reiche⁴⁾, C. Brunnemann⁵⁾, Mahrenholtz und Gilbert⁶⁾, sowie von den HH. Ad. Claus und Moser⁷⁾ ein anderer Modus eingeführt worden. So bezeichnen die genannten Herren in ihren zahlreichen Arbeiten über substituierte Azokörper die durch Reduktion der verschiedenen Nitrobenzolsulfosäuren erhaltenen, zwei Sulfogruppen besitzenden Azoverbindungen $C_6H_4(SO_3H)N \equiv NC_6H_4(SO_3H)$ als Azobenzolsulfosäuren und die aus Nitrobenzoldisulfosäure dargestellte, vier Sulfogruppen enthaltende Verbindung $C_6H_3(SO_3H)_2N \equiv NC_6H_3(SO_3H)_2$ als Disulfosäure. In gleicher Weise werden die zugehörigen Hydrazo-, Azoxysäuren, Sulfochloride u. s. w. benannt.

Diese an sich ganz wohl berechnete Namengebung kommt jedoch mit der sonst gebräuchlichen in Conflict, denn unter Azobenzolsulfosäure verstand man stets die Griess'sche Verbindung $C_6H_4N \equiv NC_6H_4(SO_3H)$ und jene Benennungsweise führte auch selbst bei den Anhängern dieser Nomenklatur zu merkwürdigen Inconsequenzen. So nannte z. B. Hr. Jordan die 2 Atome Brom und 2 Sulfogruppen enthaltende Verbindung Dibromazobenzolsulfosäure und eine Verbindung mit 4 Atomen Brom und 2 Sulfogruppen wird von ihm als Tetrabromazobenzolsulfosäure bezeichnet.

Die von den erwähnten Chemikern in neuerer Zeit gebrauchte Benennungsweise besitzt vor der sonst allgemein (auch bei den analogen Verhältnissen der Diphenylderivate) angewandten Nomenklatur wohl keine besonderen Vorzüge, dürfte aber z. B. einer Säure mit drei Sulfogruppen, oder dem Trinitroazoxybenzol G. A. Schmidt's gegenüber sehr in Verlegenheit gerathen.

Es scheint daher zur Vermeidung von Missverständnissen wohl besser, nicht die halbe, sondern stets die ganze Anzahl der vorhandenen Sulfo- oder Nitrogruppen, Chloratome u. s. w., welche sich im Molekül finden, auch in den Namen aufzunehmen.

3) Gemischte, oder unsymmetrisch substituierte Azoverbindungen. Als Repräsentant dieser Körperklasse, bei welcher die durch die $---N \equiv N---$ Gruppe verbundenen Complexe nicht identisch

¹⁾ Diese Berichte XI, 1044.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 360.

³⁾ Ebendasselbst 203, 73.

⁴⁾ Ebendasselbst 203, 64.

⁵⁾ Ebendasselbst 202, 340.

⁶⁾ Ebendasselbst 202, 331.

⁷⁾ Diese Berichte XI, 760.

sind, mag das sog. Oxyazobenzol, $C_6H_4(OH)N \equiv NC_6H_5$, dienen, welches von Hrn. Griess früher Phenoldiazobenzol, später Azobenzolalkohol genannt wurde¹⁾. Diese Verbindung bildet das Zwischenglied zwischen Azobenzol und Azophenol und ist ihren Eigenschaften und ihrer Darstellung aus Azobenzolsulfosäure durch Kalischmelze nach wirklich ein Phenol.

Wird dieser Körper nitriert, bromirt u. s. w., so kann die Substitution entweder im Phenol-, oder im Benzolrest, oder in beiden zugleich stattfinden, aber die Bezeichnung Nitrooxyazobenzol z. B. erlaubt nicht diese Unterschiede auszudrücken. Dies ist dagegen mit Leichtigkeit der Fall, wenn wir die verschiedenen Molekülreste namhaft machen, das Oxyazobenzol mit Phenol-Azo-Benzol bezeichnen und die Verbindung $C_6H_3(OH)NO_2N \equiv NC_6H_5$ Nitrophenol-Azo-Benzol nennen; d. h. wenn wir die Formeln lesen, wie sie geschrieben werden, und das Wort „Azo“, welches die Gruppe $N \equiv N$ repräsentirt, an dieselbe Stelle im Namen setzen, welche die $N \equiv N$ -Gruppe in der Formel einnimmt.

Es ist klar, dass sich auf diese Weise alle Substitutionsunterschiede und Isomerien mit Leichtigkeit ausdrücken lassen.

Dioxy-, Tri- und Tetraoxyazobenzole können sehr viele existiren, und wenn gar noch Substitutionen durch Chlor, die Amidogruppe u. s. w. stattfinden, so ist es bei Anwendung des Klassennamens Dioxybenzol u. s. w. nicht möglich auch nur annähernd die Natur und Bildungsweise im Namen zum Ausdruck zu bringen. Bei obigem Vorschlag ergeben sich dagegen die Namen von selbst. So wird das aus Resorcin und Diazobenzolnitrat erhaltene Dioxyazobenzol als Benzol-Azo-Resorcin und dessen Nitroprodukte als Benzol-Azo Nitroresorcin resp. Nitrobenzol-Azo-Resorcin zu bezeichnen sein.

Der Kürze halber kann man beim Schreiben das Wort -Azo- durch das die Gruppe $-N \equiv N-$ repräsentirende Zeichen -A- ersetzen.

Die von Hrn. Griess Azosulfoxylyl-Resorcin genannte Verbindung $C_8H_8(SO_3H)N \equiv NC_6H_3(OH)_2$ erhält den Namen Resorcin-Azo-Xylolsulfosäure und Hrn. Stebbin's Paraazosulfoxybenzolphloroglucin wird übersichtlicher Phloroglucin-Azo-p-Benzolsulfosäure ge-

¹⁾ Dasselbe ist natürlich vom Azoxybenzol $C_6H_5N \equiv N \cdot C_6H_5$ wohl zu unter-

scheiden, doch nannten die HH. A. W. Hofmann und Geyger (diese Berichte V, 916) das Chlorderivat des letztgenannten Körpers Dichloroxyazobenzol und Hr. Laubenheimer (diese Berichte VIII, 1623) schloss sich bei analogen Verbindungen dieser Bezeichnungsweise an. Derselben kann ein gewisser Vorzug nicht abgesprochen werden, da das Azoxybenzol nicht etwa die Azoverbindung eines Oxybenzols ist (eine solche wäre das Azophenol), sondern das Oxydationsderivat des Azobenzols, welches sich (bei gleichzeitiger Nitrirung) leicht zu Azoxybenzol oxydiren lässt. Indess ist der Name Oxyazobenzol für den die Hydroxylgruppe enthaltenden Körper in neuerer Zeit gebräuchlicher geworden.

nannt u. s. f. Die bei solcher Bezeichnungsweise erzielte, völlige Uebereinstimmung des Namens mit der Formel erleichtert natürlich das Schreiben und Lesen der Formeln in hohem Grade.

Es muss übrigens beigefügt werden, dass die Einschaltung des Wortes „azo“ in die Mitte der Namen bereits früher Anwendung gefunden hat; so nannte Hr. Victor Meyer die Verbindung, $C_2H_4NO_2N=NC_6H_5$, neben Azonitroäthylphenyl gelegentlich auch Nitroäthylazophenyl und der Referent des Fittica'schen Jahresberichts für 1877 änderte die Namen Griess'scher Azokörper analog der Meyer'schen Bezeichnungsweise ab. Auch mögen noch andere Chemiker von jener so nahe liegenden Nomenklatur hin und wieder Gebrauch gemacht haben.

So vortheilhaft und bequem die erwähnte Benennungsart sich bei den einfacheren Verbindungen erweist, so dürfte sie bei den complicirteren Azokörpern, welche mehrere $-N=N-$ Gruppen im Molekül enthalten, manchmal wohl das einzige Mittel sein ein Verständniss zu ermöglichen. Die so gebildeten Namen leiden jedoch an zu unbequemer Länge, um für den gewöhnlichen Gebrauch geeignet zu sein, so dass für analog constituirte Verbindungen besondere kurze Klassennamen zu erfinden sind, sobald erst eine grössere Anzahl derartiger Körper bekannt sein wird.

Wie überall in der organischen Chemie sind auch bei den Derivaten des Benzols zweierlei Benennungsweisen für die Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe üblich, indem man entweder den Namen der letzteren, oder denjenigen des betreffenden Radikals verwendet. So sagt man Jodäthyl und Nitrobenzol. Ganz analog wird von Azobenzol, aber auch von Azophenyläthyl gesprochen. Bei anderen Verbindungen mögen Gründe vorliegen, die letztere Bezeichnungsart der ersteren vorzuziehen, bei den Azokörpern sind beide Namen völlig gleichberechtigt, d. h. eine Bezeichnungsweise ist überflüssig und der gleichzeitige Gebrauch beider erschwert nur unnöthiger Weise das bei den complicirten Verbindungen an sich schon sehr umständliche Aufsuchen der Namen in den Registern.

Da bei den Azokörpern sehr häufig hydroxylirte, carboxylirte und amidirte Kohlenwasserstoffe vorkommen, für welche wir bereits besondere, kurze Namen besitzen, so würde der Gebrauch des Wortes Phenyl, Tölyl u. s. w. zu sehr weitläufigen Namen führen; denn wenn wir Phenyl statt Benzol sagen, so dürfen wir konsequenter Weise auch die Worte Phenol, Naphtol und Phloroglucin nicht gebrauchen, sondern müssen dafür Hydroylphenyl u. s. w. setzen. Es dürfte hiernach wohl das Zweckmässigste sein die durch die Azogruppe verbundenen Kohlenwasserstoffe, resp. deren Derivate mit dem Namen des betreffenden Kohlenwasserstoffs und nicht mit demjenigen des Radikals zu belegen.

Die erwähnte Bezeichnungsart der Azokörper erlaubt, wie hervorgehoben wurde, alle Isomerieverhältnisse zum Ausdruck zu bringen; kennt man jedoch die Stelle nicht, an welcher eine Substitution stattgefunden hat, so ist eine unbestimmte Benennungsweise anzuwenden, z. B. nitriertes Resorcin-Azo-Benzol, denn der Name Nitroresorcin-A-Benzol würde voraussetzen, dass der Resorcinrest nitriert ist. Die Schreibweise Nitro[Resorcin-A-Benzol] wird sich in solchen Fällen unbestimmter Constitution zweckmässig verwenden lassen.

Die in Vorstehendem gemachten Vorschläge, welche den Zweck haben, die durch die verschiedenen Bezeichnungsweisen hervorgerufene Verwirrung zu beseitigen und die Nomenklatur vieler Azokörper etwas übersichtlicher zu gestalten, lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Es liegt kein genügender Grund vor neben den Namen Azobenzol, Azotoluol u. s. w. die Bezeichnung Azodiphenyl u. s. w. zu gebrauchen, welche für Diphenylderivate zu reserviren ist.

2) Bei substituirten Azokörpern ist stets die ganze Anzahl der eingetretenen Atome oder Atomgruppen (Cl, NO₂, SO₃H u. s. w.) in den Namen aufzunehmen und nicht — wie neuerdings vielfach geschah — nur die Hälfte.

3) Bei gemischten, oder unsymmetrisch substituirten Azoverbindungen setze man, um den Namen zu bilden, das Wort -Azo- (abgekürzt: -A-¹⁾) zwischen die Namen der durch die Gruppe -N = N- verbundenen Kohlenwasserstoffreste. Letztere sind mit dem Namen des Kohlenwasserstoffs (z. B. Benzol) und nicht mit demjenigen des Radikals (Phenyl u. s. w.) zu belegen. Z. B. Phloroglucin -Azo- Benzolsulfosäure.

Die Namen einfacher Derivate des Azobenzols, Azotoluols u. s. w. wie Amidoazobenzol, oder Trinitroazoxybenzol wird man unzerlegt beibehalten, insofern über die Stellung der substituierenden Gruppen kein Zweifel herrscht, oder eine nähere Bezeichnung der Constitution nicht beabsichtigt ist.

Zürich, chem. techn. Laborat. des Polytechnikums.

¹⁾ Für Azoxy-: -AO-; für Hydrazo-: -H₂A-.