

4 Nomenklatur substituierter Verbindungen

Zur Nomenklierung von substituierten Verbindungen stehen mehrere, sich teils ergänzende, teils als Alternativen anwendbare Nomenklatorsysteme zur Verfügung, die im Folgenden aufgelistet sind.

- substitutive Nomenklatur
- radikofunktionelle Nomenklatur
- additive Nomenklatur
- substraktive Nomenklatur
- konjunktive Nomenklatur
- Austausch-Nomenklatur („a“-Nomenklatur)
- Nomenklatur von Verbänden aus gleichen Einheiten, die über bi- oder multivalente Radikale verknüpft sind

4.1 Substitutive Nomenklatur

Die substitutive Nomenklatur stellt wohl das wichtigste Nomenklatorsystem zur Benennung funktionalisierter Verbindungen dar und zeichnet sich dadurch aus, daß der Ersatz (die Substitution) von Wasserstoff-Atomen in Stammverbindungen durch charakteristische (funktionelle) Gruppen nomenklatorisch wiedergegeben wird.

4.1.1 Charakteristische Gruppen

Man unterscheidet prinzipiell **zwei Arten von charakteristischen Gruppen**; solche, die ausschließlich als **Präfixe**, und andere, die als **Suffixe oder Präfixe** bezeichnet werden.

4.1.1.1 Charakteristische Gruppen, die nur als Präfixe bezeichnet werden

Die nachstehend aufgelisteten charakteristischen Gruppen werden ausschließlich als Präfixe bezeichnet und der Stammverbindung in alphabetischer Reihenfolge vorangestellt.

Die folgende Aufstellung stellt eine Auswahl der wichtigsten Gruppen und ihrer Präfixe dar, von denen die in Arzneistoffen häufig vorkommenden fett hervorgehoben sind.

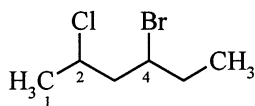
Charakteristische Gruppe	Präfix
–N ₃	Azido-
– Br	Brom-
– Cl	Chlor-
=N ₂	Diazo-
– F	Fluor-
– I	Iod-

-NO ₂	Nitro-
-NO	Nitroso-
RO-	Alkoxy-*
RS-	Alkylthio-

* Bei der Bezeichnung von „Alkyloxyresten“ (RO-) wird die Endung -yl des Alkylrestes weggelassen, sodaß z.B. ein CH₃O-Rest nicht Methyloxy-, sondern Methoxybenannt wird.

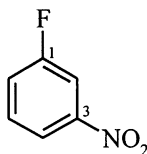
Die Bezifferung erfolgt in der Weise, daß die Präfixe insgesamt das niedrigstmögliche Set erhalten (*Beispiel 6*), bei gleichem Set jedoch das alphabetisch erstgeordnete Präfix mit dem niedrigsten Locanten versehen wird (*Beispiel 7*).

Beispiel 6:



4-Brom-2-chlorhexan

Beispiel 7:



1-Fluor-3-nitrobenzol

4.1.1.2 Charakteristische Gruppen, die als Suffixe oder Präfixe bezeichnet werden

Verbindungen, die charakteristische Gruppen enthalten, welche als Suffix oder als Präfix benannt werden können, werden in der Weise nomenklirt, daß die **ranghöchste Gruppe als Suffix** bezeichnet werden muß (sie definiert auch die **Verbindungsklasse**), während alle anderen funktionellen Gruppen als Präfixe der Stammverbindung in alphabetischer Reihung vorangestellt werden.

Die folgende Aufstellung gibt eine Auswahl von Verbindungsklassen und ihren charakteristischen Gruppen, die als Suffix oder Präfix zu benennen sind, nach absteigender Priorität (als Suffix) geordnet wieder. Auch hier sind die für die Benennung von Arzneistoffen besonders relevanten Nomenklaturelemente fett hervorgehoben.

Verbindungsklasse	Gruppe	Präfix	Suffix
Kationen	-N ⁺ R ₃	ammonio-	-ammonium
Carbonsäuren	-COOH	Carboxy-	-carbonsäure
	-(C)OOH*		-säure
Sulfonsäuren	-SO ₃ H	Sulfo-	-sulfonsäure
Salze	-COOM		Metall....carboxylat
	-(C)OOM*		Metall....oat
Ester	-COOR	R-oxycarbonyl-	R....carboxylat
	-(C)OOR*		(-carbonsäure-R-ester)
			R....oat
			(-säure-R-ester)
Säurehalogenide	-COX	Halogenformyl-	-carbonylhalogenid
	-(C)OX*		-oylhalogenid
Amide	-CONH ₂	Carbamoyl-	-carboxamid

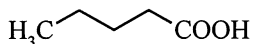
Verbindungs-klasse	Gruppe	Präfix	Suffix
Amidine	$-(\text{C})\text{ONH}_2^*$	Amidino-	-amid
	$-\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2$		-carboxamidin
	$-(\text{C})(=\text{NH})\text{NH}_2^*$		-amidin
Sulfonsäureamid Nitrile	$-\text{SO}_2\text{NH}_2$	Sulfamoyl-	-sulfonamid
	$-\text{CN}$	Cyano-	-carbonitril
Aldehyde	$-(\text{C})\text{N}^*$	Formyl-	-nitril
	$-\text{CHO}$		-carbaldehyd
Thioaldehyde	$-(\text{C})\text{HO}^*$	Oxo-	-al
	$-\text{CHS}$	Thioformyl-	-carbothialdehyd
	$-(\text{C})\text{HS}^*$	Thioxo-	-thial
Ketone	$>(\text{C})=\text{O}^*$	Oxo-	-on
Thioketone	$>(\text{C})=\text{S}^*$	Thioxo-	-thion
Acetale	$>(\text{C})(\text{OR})_2^*$	Di(Alkoxy)	-al(-on)di-R-acetal
Oxime	$>(\text{C})=\text{NOH}^*$	Hydroximino	-al(-on)oxim
Alkohole	$-\text{OH}$	Hydroxy-	-ol
Phenole	$-\text{OH}$	Hydroxy-	-ol
Thiole	$-\text{SH}$	Mercapto-	-thiol
Amine	$-\text{NH}_2$	Amino-	-amin
Imine	$=\text{NH}$	Imino-	-imin

* Die in Klammern stehenden C-Atome gehören zur Stammverbindung und nicht zum Suffix oder Präfix.

Damit stehen für Carbonsäuren und ihre Derivate sowie für Aldehyde zwei Suffixe zur Verfügung, die folgendermaßen zur Anwendung kommen:

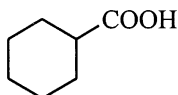
Prinzipiell soll die Stammverbindung möglichst viele C-Atome umfassen, d.h. auch das C-Atom der funktionellen Gruppe. Das ist in *Beispiel 8*, in dem die Stammverbindung 5 C-Atome besitzt und das C-1 als Carbonsäurefunktion ausgebildet ist, der Fall. Da die gesamte C-Anzahl bereits mit dem Namen Pentan erfaßt ist, wird mit dem entsprechenden Suffix (-säure) nur mehr die Funktionalität ausgedrückt. In *Beispiel 9*, in welchem ein Cyclohexanring die Stammverbindung darstellt, kann das C-Atom der Carboxylfunktion **nicht** in den Grundkörper integriert werden, sodaß dieses C-Atom mit dem Suffix (-carbonsäure) mitgenannt werden muß.

Beispiel 8:



Pentansäure

Beispiel 9:



Cyclohexancarbonsäure

4.1.2 Anleitung zur Namenskonstruktion substituierter Verbindungen

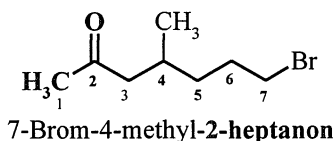
Zur Konstruktion der Nomenklatur substituierter Verbindungen wird prinzipiell nach den folgenden Punkten vorgegangen:

1. Suche nach der Hauptgruppe (Suffix)

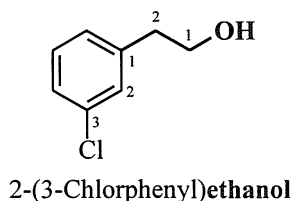
2. Eruiieren des Stamms (er ist, unabhängig von seiner Größe, der Teil der Verbindung, der das Suffix trägt)
3. Benennung des Stamms und des Suffixes
4. Der verbleibende Rest der Verbindung sind Präfixsubstituenten
5. Bezifferung der Verbindung (des Stamms) in der Weise, daß das Suffix unter Berücksichtigung spezifischer Bezifferungsregeln (s. Kap. 5 f.) den niedrigstmöglichen Locanten erhält
6. Alphabetische Reihung der Präfixe vor der Stammverbindung

Diese Vorgangsweise soll an 2 Beispielen erläutert werden.

Beispiel 10: Die längste C-Kette, die das Suffix **-on** trägt ist Heptan. Daraus ergibt sich für die Benennung des Stamms mit dem Suffix die Bezeichnung **Heptanon**. Da das Suffix den niedrigstmöglichen Locanten erhalten muß, ist die 2-Position für -on und damit auch die Bezifferung für die alphabetisch zu ordnenden Präfixe Brom- (7) und methyl- (4) gegeben.



Beispiel 11: Das C-Atom in der Seitenkette, welches das Suffix **-ol** trägt, erhält den Locanten 1, der als selbstverständlich in diesem Fall weggelassen werden kann. Daher stellt der Stamm mit dem Suffix ein **Ethanol** dar, welches in Position 2 einen Phenylrest trägt, der seinerseits an C-3 mit Chlor substituiert ist. Zur Unterscheidung der Stammverbindung und des Phenylrestes, die beide wegen der Substituenten durchnummeriert werden müssen, wird der Teil der Nomenklatur, der zum Phenylrest gehört, in runde Klammern gesetzt. Das bedeutet in diesem Beispiel, daß der Locant 2 (steht nicht in der Klammer) der Stammverbindung und der Locant 3 (steht mit dem Phenylring in Klammer) dem aromatischen Rest zuzuordnen sind.

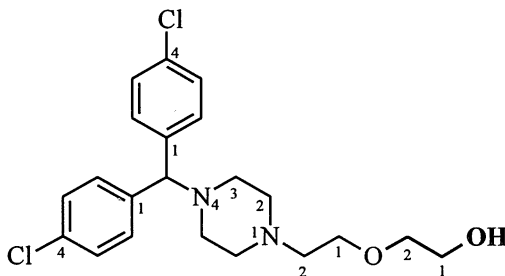


4.1.3 Anleitung zur Formelkonstruktion aus einer Nomenklatur

Zur Konstruktion einer Formel aus einer mehr oder weniger komplexen Nomenklatur wird der gesamte Klammersausdruck von außen aufgelöst. Auch hier ist darauf zu achten, daß die Locanten den entsprechenden Nomenklaturteilen zugeordnet werden. Um dies besser zu verdeutlichen, werden im folgenden Beispiel die einzelnen Teile verschieden gekennzeichnet (**fett/unterstrichen**, **fett**, normal, *kursiv*).

Beispiel 12: Das **Ethanol**, welches die Stammverbindung mit Suffix darstellt, ist in 2-Position durch **ethoxy**- substituiert, das wiederum in 2 einen 1-Piperazinyrest trägt. Dieser Heterocyclus (Näheres im Kap. 6.2) trägt in 4 ein *methyl*, welches durch zwei 4-Chlorphenylreste (da es sich um zwei substituierte Reste handelt „bis“) substituiert ist.

2-[2-[4-[Bis(4-chlorphenyl)methyl]-1-piperazinyl]ethoxy]ethanol



Übungen 3-9 und alle weiteren Übungen gemeinsam mit der Thematik des jeweiligen Kapitels: siehe Anhang II

4.2 Radikofunktionelle Nomenklatur

Die radikofunktionelle Nomenklatur weist wenige Vorteile gegenüber der eben besprochenen substitutiven Nomenklatur auf, wird aber von der IUPAC als alternative Benennungsmöglichkeit zugelassen. In den Chemical Abstracts wird sie jedoch nicht mehr verwendet.

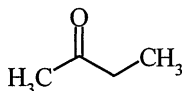
Die Namensbildung erfolgt in der Weise, daß die ranghöchste funktionelle Gruppe (radikofunktioneller Klassenname) als Verbindungsname gewählt und das Alkylradikal als Präfix genannt wird.

In der Folge werden die wichtigsten radikofunktionellen Klassennamen nach abfallender Priorität wiedergegeben.

Funktionelle Gruppe	Radikofunktioneller Klassenname
RC(O)X	(Säure-)Halogenid F>Cl>Br>I
-CN	Cyanid
>C(O)	Keton
-OH	Alkohol
-NH ₂	Amin
-O-	Ether
-S-	Sulfid
-X	Halogenid F>Cl>Br>I

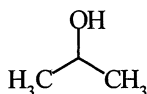
Als Beispiele, die auch zeigen, daß dieses Nomenklatorsystem vor allem noch im „Laborjargon“ Verwendung findet, sollen ein Keton, ein Alkohol, ein Ether und zwei Halogenide radikofunktionell (rf) und zum Vergleich auch substitutiv (s) bezeichnet werden.

Beispiel 13:



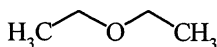
rf: Ethylmethylketon s: 2-Butanon

Beispiel 14:



rf: Isopropylalkohol s: 2-Propanol

Beispiel 15:



rf: Diethylether s: Ethoxyethan

Beispiel 16:



rf: Methyljodid s: Iodmethan

Beispiel 17:



rf: Methylenchlorid s: Dichlormethan

Übungen 8-9 und 11: siehe Anhang II

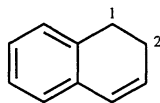
4.3 Additive Nomenklatur

Die additive Nomenklatur findet dann Anwendung, wenn eine „Addition“ von Atomen oder Atomgruppen an eine Verbindung erfolgt, die addierten Teile aber mit der substitutiven Nomenklatur dieses Körpers nicht erfaßt werden können.

Dies wird durch entsprechende Nomenklaturelemente angegeben.

Hydrierung: Addition von Wasserstoff (H_2) an ungesättigte Ringverbindungen durch das Präfix **-hydro** mit dem entsprechenden **geradzahligen multiplizierenden Affix** (da pro Doppelbindung immer zwei Wasserstoffe addiert werden, gibt es nur -dihydro, -tetrahydro usw.).

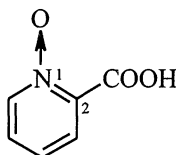
Beispiel 18: Das hier zugrundeliegende Ringsystem mit zwei maximal ungesättigten Ringen wird Naphthalin genannt (s. Kap. 5.1). Die formale Wegnahme der „Doppelbindung“ in Position 1 und 2 durch „Addition von H_2 “ wird durch das Präfix „dihydro“ ausgedrückt.



1,2-Dihydronaphthalin

Oxide: Addition von Sauerstoff (O) an Stickstoff oder Schwefel besonders in Heterocyclen durch Anfügen des Wortes **Oxid** am Ende der Stammverbindung.

Beispiel 19: Das in diesem Beispiel angeführte Ringsystem wird Pyridin genannt (s. Kap. 6.2) und ist mit einer Carboxylgruppe als Suffix substituiert. Der Sauerstoff am Ringstickstoff kann durch die substitutive Nomenklatur nicht erfaßt werden und muß daher mit dem additiven Nomenklaturelement „oxid“ benannt werden.



2-Pyridincarbonsäure 1-oxid

Ringerweiterung bei Steroiden: Addition einer CH₂-Einheit in einem Ring durch die nicht loslösbare Silbe **homo-** (s. *Beispiel 109* in Kap. 11).

Ringöffnung bei Steroiden: Öffnung eines Carbocyclus durch formale Addition von H₂ durch die nicht loslösbare Silbe **seco-** (s. *Beispiel 110* in Kap. 11).

Übungen 10, 17 und 23: siehe Anhang II

4.4 Subtraktive Nomenklatur

Die subtraktive Nomenklatur gibt die „Entfernung“ von Atomen oder Atomgruppen wieder und findet vor allem bei der Nomenklierung von Naturstoffen Anwendung, da mit Hilfe dieses Nomenklatorsystems die als Basis verwendeten Trivialnamen beibehalten werden können.

Wie bei der additiven Nomenklatur wird auch hier die Subtraktion von Teilen einer Verbindung durch verschiedene Nomenklaturelemente ausgedrückt.

Subtraktion einer Gruppe: Ganz allgemein wird das Abziehen einer Gruppe durch die Silbe **de-** gekennzeichnet, der die Bezeichnung der Gruppe nachfolgt:

- Subtraktion einer **Methylgruppe:** **demethyl-**
- Subtraktion von **Wasserstoff (H₂):** **dehydro-** (mit vorangestelltem di-, tetra- usw.)
- Subtraktion einer **Hydroxygruppe:** **de(s)oxy-** (in der Zuckernomenklatur)
- Subtraktion von **Wasser:** **anhydro-** (in der Zuckernomenklatur)

Ringverengung bei Steroiden: Subtraktion einer CH₂-Gruppe in einem Carbocyclus durch die nicht loslösbare Silbe **nor-** (s. *Beispiel 109* in Kap. 11).

4.5 Konjunktive Nomenklatur

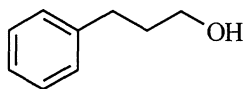
Die konjunktive Nomenklatur stellt für bestimmte Strukturen eine Ergänzung und Alternative zur substitutiven Nomenklatur dar und wird für diese Verbindungen von Chemical Abstracts ausschließlich verwendet.

Die Voraussetzung zur Anwendung der konjunktiven Nomenklatur ist dann gegeben, wenn **am Beginn einer C-Kette ein Suffix** (Carbonsäure, Aldehyd, Alkohol, Amin) und **am Ende dieser ein Ringsystem** angebunden ist.

Die Nomenklierung erfolgt in der Weise, daß die unveränderten Namen des Ringsystems und der C-Kette inklusive dem Suffix miteinander verbunden (conjugare = verbinden) werden. Zur Unterscheidung der Stellung eines Substituenten in der C-Kette bzw. im Ringsystem wird die Kette mit griechischen Kleinbuchstaben – beginnend neben dem Suffix – und das cyclische System mit Ziffern versehen.

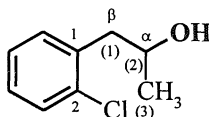
Dieses Nomenklatorsystem soll ebenfalls an Hand einiger Beispiele erläutert und der substitutiven Nomenklatur gegenüber gestellt werden.

Beispiel 20: Da das Suffix (-ol) und das Ringsystem (Benzol) jeweils am Anfang bzw. Ende der Kohlenstoffkette (Propan) stehen, erübrigt sich im Gegensatz zur substitutiven Nomenklatur die Angabe von Locanten.



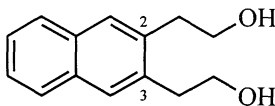
konjunktiv (k): Benzolpropanol
 substitutiv (s): 3-Phenyl-1-propanol

Beispiel 21: In diesem Beispiel ist der konjunktiv bezeichnete Grundkörper verstärkt hervorgehoben (nur **Benzolethanol**, da Suffix und Ring am Anfang und Ende der Kette stehen müssen); in der substitutiven Nomenklatur ist jedoch die längste Kette, die das Suffix trägt, zu wählen (Propan). Die Numerierung dafür ist in Klammern gesetzt.



k: 2-Chlor- α -methylbenzolethanol
 s: 1-(2-Chlorphenyl)-2-propanol

Beispiel 22: In diesem Beispiel wird gezeigt, daß die konjunktive Nomenklatur besonders bei Verbindungen mit identen Ketten, welche die Suffixe tragen, Vorteile besitzt. Während hier nur die Positionen am Naphthalin anzugeben sind, kann substitutiv nur eine Kette als Hauptkette benannt werden, sodaß der Ring **und** der Substituent an C-3 als Präfixe bezeichnet werden müssen.



k: 2,3-Naphthalindiethanol
 s: 2-[3-(2-Hydroxyethyl)-2-naphthyl]ethanol

4.6 Austauschnomenklatur („a“-Nomenklatur)

Die Austauschnomenklatur wird dann angewandt, wenn ein oder mehrere C-Atome in einer Kette oder einem Ring gegen Heteroatome ersetzt sind.

In Ketten sollte diese Nomenklatur nur Anwendung finden, wenn sich andere Nomenklatorsysteme (besonders die substitutive Nomenklatur) schlecht zur Benennung eignen.

Bei Ringen wird sie als Teil des Hantzsch-Widman-Systems und bei einer Ringgliederanzahl ab zehn Atomen verwendet (s. Kap. 6.1.1 und 6.1.2).

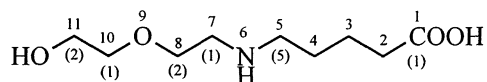
Als Basis der Austauschnomenklatur dienen die „a“-Terme, von denen eine Auswahl in fallender Rangordnung unten angeführt ist (die drei für die Nomenklierung von Arzneistoffen wichtigsten sind **fett** hervorgehoben).

Element	„a“-Term
O	Oxa
S	Thia
Se	Selena
N	Aza
P	Phospha
As	Arsa
Si	Sila
B	Bora
Hg	Mercura

Die „a“-Terme, welche zu der Gruppe der nicht loslöslichen Silben gehören, werden nicht alphabetisch geordnet, sondern in der oben angegebenen Reihung vor der Stammverbindung genannt. Vorrang hat gemäß dem Periodensystem der Elemente die niedrigere Ordnungszahl vor der höheren Ordnungszahl in einer Gruppe (z.B. O vor S) und die höhere Gruppe vor der niedrigeren Gruppe (z.B. S vor N).

Für geladene Heteroatome stehen ebenfalls „a“-Terme zur Verfügung (z.B. für N^+ „Azonia“), die unmittelbar hinter den entsprechenden ungeladenen „a“-Termen genannt werden.

Beispiel 23: Die Kette wird wie eine Kohlenstoffkette durchnummeriert (Undecan) und die Heteroatome in Position 6 und 9 als „a“-Terme bezeichnet. Die Hydroxygruppe an C-11 wird, da der Sauerstoff nicht mehr innerhalb der C-Kette steht, als Präfix benannt. Substitutiv stellt die Verbindung eine Pentansäure dar, die am C-5 durch den relativ komplexen Klammerausdruck substituiert ist (die Locanten für die substitutive Nomenklatur sind in Klammern gesetzt).



„a“-Nom.: 11-Hydroxy-9-oxa-6-azaundecansäure
 s: 5-[2-(2-Hydroxyethoxy)ethylamino]pentansäure

Übung 12: siehe Anhang II

4.7 Nomenklatur von Verbänden aus gleichen Einheiten, die über bi- oder multivalente Radikale verknüpft sind

Dieser Spezialfall der substitutiven Nomenklatur erlaubt die Bezeichnung von Verbindungen, bei denen gleiche Einheiten, welche das Suffix tragen, über bi- oder multivalente Radikale miteinander verknüpft sind.

Die wichtigsten bi- und trivalenten Radikale sind nachfolgend in alphabetischer Reihung aufgelistet.

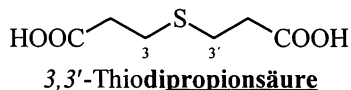
Azo	-N=N-	Nitrilo	-N<
Carbonyl	-CO-	Oxy	-O-
Dioxy	-O-O-	Phenylen	-C ₆ H ₄ -
Dithio	-S-S-	Sulfinyl	-SO-
Hydrazo	-NH-NH-	Sulfonyl	-SO ₂ -
Imino	-NH-	Thio	-S-
Methylen	-CH ₂ -	Ureylen	-NH-CO-NH-
Methylendioxy	-O-CH ₂ -O-		(= Carbonyldiimino)

Die Nomenklatur setzt sich nun aus den folgenden Komponenten zusammen, die zur besseren Identifizierung in der Auflistung und in den Beispielen verschieden gekennzeichnet sind:

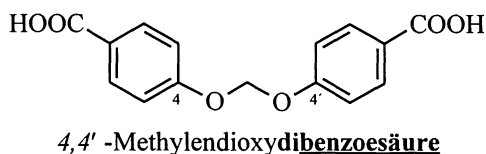
- *Locanten für die Substitutionsposition des Radikals an der Stammverbindung*
- Name des Radikals
- **multipliziertes Affix**
- **Name der Stammverbindung mit dem Suffix**

Prinzipiell empfiehlt sich hier die Nomenklierung von innen nach außen, d.h., man beginnt mit der Bezeichnung des multivalenten Radikals und geht dann weiter über die Verknüpfung zur Stammverbindung.

Beispiel 24: Das bivalente Radikal Thio- ist mit zwei Propionsäureeinheiten in Position 3 verbunden.

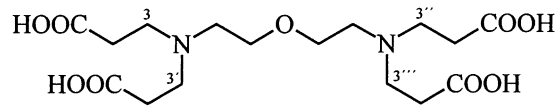


Beispiel 25: In diesem Beispiel ist das bivalente Radikal zusammengesetzt, da dem Methylen- zwei Oxyradikale folgen, die an zwei Benzoesäuren in Position 4 substituiert sind.



Beispiel 26: Auch dieses Radikal ist zusammengesetzt. Ein Oxy- ist durch zwei Ethylenradikale und diese wiederum durch zwei Stickstoffradikale substituiert. An

den Stickstoffen befinden sich je zwei Propionsäuren, sodaß der Stickstoff als trivalentes Nitrilradikal zu bezeichnen ist.



3,3',3'',3''' -Oxybis(ethylnitrilo)tetrapropionsäure

Übung 12: siehe Anhang II