

# Zeitschrift für angewandte Chemie

39. Jahrgang S. 61—80

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. 7

21. Januar 1926, Nr. 3

## Wilhelm Traube zum 60. Geburtstage

10. Januar 1926.

Wilhelm Traube wurde am 10. Januar 1866 zu Ratibor in Oberschlesien geboren. Er besuchte das humanistische Maria-Magdalenen-Gymnasium zu Breslau und wandte sich nach dem Abiturientenexamen zuerst dem Studium der Jurisprudenz zu, das er aber bald mit dem der Chemie vertauschte, um den Neigungen einer mehr der Naturkunde huldigenden Geistesrichtung zu folgen, die in seiner Familie traditionell waren. Denn auch hier begegnen wir wieder einer jener besonderen Veranlagungen, die nicht nur in Deutschland, hier aber vielleicht in besonders ausgeprägtem Maße, Gelehrtenzüge entstehen ließen, welche den Hochschulen unseres Vaterlandes zum Nutzen und zum Ruhme gereichen.

Gewiß wäre auch Wilhelm Traubes Vater dem Drange nach einer Gelehrtenlaufbahn gefolgt, wenn ihn nicht äußere Umstände in seinen jüngeren Jahren ins kaufmännische Leben gezwungen hätten; um so bemerkenswerter sind die forscherschen Leistungen dieses Mannes: Moritz Traube, der Privatgelehrte, nimmt vollberechtigt seinen Platz neben den bedeutendsten Chemikern seiner Zeit ein, ihm wurde die seltene Auszeichnung zuteil, als Außenstehender Mitglied der Preußischen Akademie der Wissenschaften zu werden. Weit über die Grenzen der Reichshauptstadt, ja des Reiches hinaus, leuchtete der Name seines Onkels Ludwig Traube, der zu den angesehensten Klinikern Deutschlands gehörte, sein. Vetter O. Rosenbach genoß in Breslau den Ruf eines in wissenschaftlicher Beziehung durchaus originalen Mediziners, und sein verstorbener Bruder Hermann, mehrere Jahre Ordinarius in Greifswald, vertrat als Mineraloge mit ihm zugleich den jungen Zweig der Familie an unserer Universität.

Wilhelm Traube studierte zuerst ein Jahr in Heidelberg, dann bezog er die Universität Berlin, der er als Student, Assistent, Dozent und Professor bis zum heutigen Tage die Treue gehalten hat, die ein so wesentlicher Zug seiner Persönlichkeit ist. Er hatte das Glück, seine Doktorarbeit unter A. W. v. Hofmanns Leitung auszuführen und bald darauf bei dem Pharmakologen Liebreich, der das Interesse für die Heilmittelkunde in seine Seele gesenkt haben mag, Assistent zu werden; diesem Spezialgebiete, das er auch am Pharmazeutischen Institute zu pflegen Gelegenheit hatte, verdankt er ein paar schöne, der leidenden Menschheit nützliche Erfolge. Doch allem voran stand ihm die Pflege der reinen chemischen Wissenschaft, die ihn an das Chemische Institut führte, wo er bald das Vertrauen Emil Fischers gewann, der ihn im Jahre 1911 zum Vorsteher der Analytischen Abteilung erkore. Am Chemischen Institut verband ihn eine engere Beziehung mit Otto Diels, Franz Fischer und dem kürzlich verstorbenen Carl Dietrich Harries, zu dessen Nachfolger im Kieler Ordinariat er auserwählt wurde; doch zog es Wilhelm Traube vor, seine liebgewonnene Stellung in Berlin beizubehalten. Mitbestimmend an diesem Entschluß mag die Vorliebe für die Musik gewesen sein, zu deren Jüngern Traube von früh an gehörte, der er ausübend auf dem Klavier bisweilen in Trioabenden, gelegentlich mit Paul Jacobson,

wie durch das Studium der Musikliteratur und die Versenkung in das Leben großer Musiker huldigte. Hier in Berlin also hielten ihn die musikalischen Darbietungen, hier fesselte ihn ein Kreis von Verwandten und Freunden, die dem Junggesellen doppelt wertvoll sein mußten, hier widmete er seine Kraft der Deutschen Chemischen Gesellschaft als Vorstandsmitglied, wenn ihn nicht in den Ferien die Reiselust in vieler Herren Länder und auf manchen unwegsamen Gipfel trieb.

Das Ansehen, dessen sich Wilhelm Traube erfreut, und das in der regen Beteiligung an der Ehrung zu seinem sechzigsten Geburtstag einen so leuchtenden Beweis findet, genießt er nicht nur wegen der Tiefe und Zuverlässigkeit seiner chemischen Forschungen, nicht allein wegen seiner jahrelangen, stets gleichbleibenden Pflichterfüllung als Lehrer, nicht nur durch die unbeirrte Unabhängigkeit seiner Kritik in Fragen der Wissenschaft und des allgemeinen Lebens, sondern zum großen Teil durch die einnehmende und verbindliche, nie verletzende, unaufdringliche Form, mit der soviel Überlegung und Urteil zutage tritt. Man kann Wilhelm Traube einen im besten Sinne des Wortes bescheidenen Mann nennen. Diese Bescheidenheit erhöht sein Ansehen bei jung und alt. So können wir ihm und uns nur wünschen, daß er seinen Freunden und Kollegen, unserer Universität und seinen Schülern noch lange in derselben Frische erhalten möge.

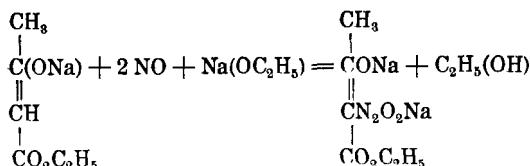
H. Pringsheim.

### Organische Arbeiten von W. Traube.

Den Erstlingsversuchen über Derivate der Allophanäsäure, die zum Teil von A. W. v. Hofmann als Thema der Dissertation gegeben waren, folgten zwei Arbeiten aus der aromatischen Chemie. In ihnen wird gezeigt, daß die Chlorsulfonsäure in Arylaminen je nach den Bedingungen bald ein Wasserstoffatom des Kernes, bald ein solches der Aminogruppe ersetzen kann. Sulfaminsäuren, wie die N-Phenylsulfaminsäure aus Anilin, wurden so dargestellt und als Salze isoliert. Dies sind die einzigen Versuche Traubes auf dem aromatischen Gebiete geblieben, während einfache Sulfaminsäuren und Sulfamide ihn noch öfters beschäftigt haben.

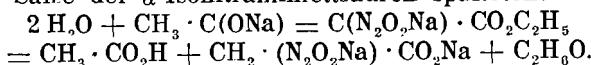
Die aus Aceton gewinnbare Base Diacetonamin und die Basen aus homologen Ketonen bilden den Gegenstand mehrerer Untersuchungen, die vor allem die Anlagerung von Cyansäure, Thiocyan säure und ähnlichen Verbindungen und die Anhydrierung der gebildeten Harnstoffe zum Ziele hatte. Es wurden so Pyrimidinderivate gewonnen, außerdem gewisse Alkamine aus  $\gamma$ -Ketopiperidinen, die, zum Teil schon bekannt und anästhetisch wirksam, für diese Arbeiten einen weiteren Gesichtspunkt lieferten.

Die erste wichtige Entdeckung gelang Traube mit der Auffindung der von ihm so genannten „Stickoxydreaktion“. Er stellte fest, daß dieses als reaktionsträge angesehene Gas z. B. von einer Lösung von Natracetessigester und Natriumäthylat in Alkohol begierig verschluckt wurde unter folgender Reaktion:

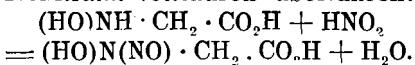


Verwandte Ester und Ketone mit den Gruppen  $\text{CO}-\text{CH}_3$ ;  $\text{CO}\cdot\text{CH}_2$ ;  $\text{CO}-\text{CH}_3$  nahmen bei Gegenwart von Äthylat ebenfalls zwei Moleküle Stickoxyd auf, bisweilen auch vier. Nach Traube reagieren alle organischen Stoffe, die mit salpetriger Säure Isonitrosoderivate liefern können, wie dies auch bei den primären Nitroparaffinen der Fall ist.

Das Aceton lieferte zunächst Abscheidung eines Salzes  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{N}_2\text{O}_2\text{Na})_2$ , das mit Wasser sofort in Essigsäure und das sogenannte Methylendiisonitramin  $\text{CH}_2(\text{N}_2\text{O}_2\text{Na})_2$  zerfiel, ähnlich wie sich Isonitramin-Acetessigester- und  $\alpha$ -Alkylacetessigestersalze in Essigsäure und Salze der  $\alpha$ -Isonitraminfettsäuren spalteten:



Die Bezeichnung als Isonitramine deutet auf die Isomerie der Gruppe  $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$  mit dem Rest  $\text{NH} \cdot \text{NO}_2$  oder  $\text{N} = \text{NO(OH)}$  der Körper hin, die besonders Franck imont dargestellt hat. Von diesen unterscheiden sich die Isonitramine sehr in ihrem Verhalten. Für sie ließ sich folgende Formel  $\text{R}-\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{NO}$  erweisen, und zwar durch die alkalische Reduktion zu Hydrazin und  $\alpha$ -Hydrazinoessäuren, und weiter durch das Ergebnis der Hydrolyse, die unter Abspaltung von salpetriger Säure z. B. Isonitraminessigsäure in Amidoxyl-(Hydroxylamino)-essigsäure ( $\text{HO})\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  verwandelte. Solche Säuren sind auch aus Oximen und Blausäure nach v. Miller und Pöchl zu erhalten. Traube konnte diese Säuren auch umgekehrt durch Einwirkung salpetriger Säure wieder in Isonitraminfettsäuren überführen:

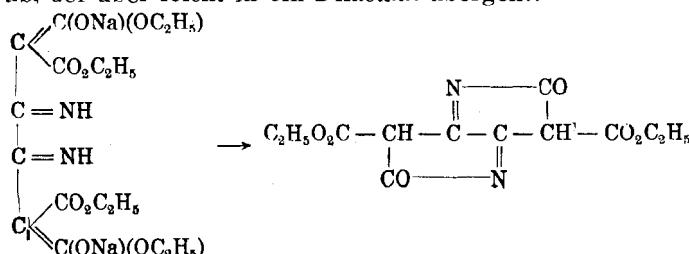


Diese sind demnach analog dem Nitroso- $\beta$ -benzyl-hydroxylamin von Behrend und den Bisnitroxysäuren der Terpenreihe von A. v. Baeyer.

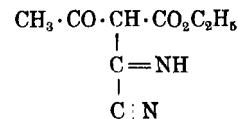
Die alkalische Reduktion der Isonitraminessigsäure lieferte in einer neuartigen Bildungsweise die Diazooessigsäure als Salz neben der erwähnten Hydrazinoessigsäure. Die Hydrazinosäuren wurden am besten als Benzyliden- oder Salicylidenverbindungen abgeschieden und in die verschiedensten Derivate z. B. in Amino-hydantoinen übergeführt.

Zu erwähnen ist noch das besondere Verhalten des Isonitraminmalonesters, der durch Laugen verseift zum Teil Kohlendioxyd zum Teil aber Wasser abspaltete, wobei ein explosives Salz der Oxyazomalonsäure ( $\text{MeO}_2\text{C} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{O}$ ) entstand.

Der schwierigen Untersuchung der Stickoxydreaktion folgten bald Arbeiten über eine ähnliche Umsetzung des Gases Cyan oder Dicyan mit sauren Methylenverbindungen. Traube fand, daß zwar nicht der freie Malonester, wohl aber sein Natriumsalz in Alkohol stark Cyangas absorbierte und daß dabei ein lebhaft rotes Salz auskristallisierte. Es leitet sich von einem Tetraester ab, der aber leicht in ein Dilactam übergeht:



Die alkalische Reduktion ließ daraus unter Verseifung  $\beta\beta'$ -Diaminoadipin- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure und nach  $\text{CO}_2$ -Abspaltung  $\beta\beta'$ -Diaminoadipinsäure als Doppelactam aus zwei Pyrrolidonringen entstehen. Aus der ersten Säure wurden über das  $\alpha\alpha'$ -Dibromderivat noch die  $\alpha\alpha'\beta\beta'$ -Tetramino- und die  $\alpha\alpha'\beta\beta'$ -Dioxy- $\beta\beta'$ -diaminoadipinsäure, beide als Lactame, gewonnen. Cyangas reagierte ähnlich mit Natracetessigester, Natriumacetylacetone usf. Die Isolierung der Produkte gelang jedoch erst nach der Beobachtung, daß schon sehr geringe Mengen Äthylat die Umsetzung bis zu Ende führen. Bei stark gekühlter Lösung wurde so aus Acetessigester der  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -cyan- $\beta$ -imidopropionsäureester (kürzer Dicyanacetessigester) gewonnen:



Er gab mit Lauge Kaliumcyanid und den bekannten  $\alpha$ -Cyanacetessigester. Die so bewiesene Formel läßt desmotrope Formen — Enol- und Aminokörper — und auch cis-trans-Isomere davon möglich erscheinen. In der Tat konnte Traube die erste  $\alpha$ -Form des Esters in zwei weitere Isomere umlagern.

Jedoch auch aus dem Acetessigester wie in anderen Fällen entstanden Verbindungen aus 1 Mol Cyan und 2 Mol Ester oder Keton, wenn man die Umsetzung ohne Abschwächung sich vollziehen ließ. Man kann solche dem Dicyandimalonester analogen Stoffe auch durch nachträgliche Anlagerung von Ester oder Keton an die einfachen Körper gewinnen und so auch zu gemischten Derivaten gelangen.

Die Variation der Cyankomponente ergab nur bei dem von einer Nebenform des Cyanamids abgeleiteten Carbodiphenylimid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{C} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Addition an Natriummalonester zu dem  $\text{N}$ -Diphenyläthenylamidin-dicarbonsäureester



Noch eine dritte wichtige Anlagerungsreaktion des Malonesters und verwandter Ester lehrte Traube kennen. Er zeigte, daß sich Alkylenoxyde wie das Äthyleneoxyd mit Natracetessigester und Natriummalonester verbinden und auffallenderweise auch das Epichlorhydrin als Oxyd und nicht als Chlorid reagiert. Die Produkte waren Natriumsalze von Lactonen oder Lactonestern: das Lacton des  $\beta$ -Oxäthylmalonesters, das  $\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolacton, der  $\delta$ -Chlor- $\gamma$ -valerolacton- $\alpha$ -carbonsäureester. Besonders die beiden letzten Lactone waren wertvoll für die Gewinnung von Säuren und Lactonen, von Hydroxyl- und Aminoderivaten. Traube selbst hat viele daraus dargestellt, unter anderm die Tetrahydro- $\beta$ -oxyfuran- $\alpha$ -carbonsäure. Ihr Stickstoff-Isologes — die  $\beta$ -Oxypyrrolidin- $\alpha$ -carbonsäure wurde von anderer Seite gewonnen, ebenfalls aus dem Traubeschen Lactonester, und ihre Beziehung zu dem natürlichen Oxyprolin aus Eiweiß nachgewiesen.

Später hat Traube auch andere Vertreter aus der seit E. Fischer beliebten Gruppe der Oxyaminosäuren aus seinem Ester meist als Lactone bereiten können: das  $\alpha$ - $\delta$ -Diamino- $\gamma$ -valerolacton, das  $\alpha$ -Brom- $\delta$ -amino- $\gamma$ -valerolacton, das ihm eine nachträgliche Synthese der einen  $\beta$ -Oxypyrrolidin- $\alpha$ -carbonsäure ermöglichte, und schließlich die  $\delta$ -Amino- $\alpha$ - $\gamma$ -dioxyvaleriansäure.

Die Beschäftigung mit anorganischen Problemen veranlaßte Traube, gelegentlich anorganische Stoffe zu einer verbesserten Gewinnung einfacher organischer Körper zu benutzen. Hier mögen auch die Versuche, aus

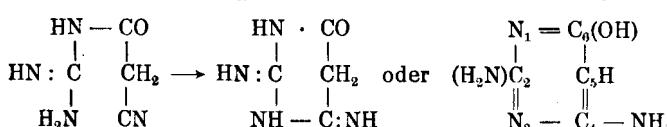
Kalkstickstoff durch Alkylierung sekundäre Amine darzustellen, erwähnt sein, ferner die Alkylierung des imido-disulfonsauren Kaliums als basisches Salz, die schließlich primäre Amine liefert.

Besonders ist darauf hinzuweisen, daß auch das basische Salz der Hydroxylamindisulfonsäure ( $\text{KO}_3\text{S}_2 = \text{N}(\text{OK})$ ) mit Methylsulfat in den Äther ( $\text{KO}_3\text{S}_2 : \text{N}(\text{OCH}_3)$ ) und weiter durch Hydrolyse in das  $\alpha$ -Methylhydroxylamin  $\text{NH}_2 \cdot (\text{OCH}_3)$  verwandelt werden konnte, in einem guten Verfahren, das allgemein  $\alpha$ -Alkylhydroxylamine gewinnen läßt, während das noch unbekannte  $\alpha$ -Phenylhydroxylamin auch dadurch nicht zugänglich ist. In ähnlicher Weise wurde das von R a s c h i g entdeckte hydroxylaminidisulfonsaure Kalium als basisches Salz ( $\text{KO}_3\text{S}_2\text{NK}(\text{OSO}_3\text{K})$ ) zur Darstellung von  $\beta$ -Alkylhydroxylaminen benutzt.  $\beta$ -Methylhydroxylamin ist so am besten zu erhalten.

Den Höhepunkt von T r a u b e s organischen Arbeiten bilden seine Synthesen in der Puringruppe. Bei ihnen ging er nicht wie E. F i s c h e r und die mit diesem verbundene Firma Boehringer von der Harnsäure aus, sondern er gelangte unmittelbar zu den wichtigen natürlichen Xanthinbasen, zum Guanin, Adenin und anderen.

Der glückliche Grundgedanke war, den Cyanessigester und auch das Malonitril, als den die Dreikohlenstoffkette liefernden Teil, und das basische reaktionsfähige Guanidin, die Amidine und den Schwefelharnstoff neben den gewöhnlichen Harnstoffen als den die N-C-N-Kette gebenden Teil des zunächst entstehenden Pyrimidinderivates zu verwenden. Dabei ergab sich der Vorteil, daß man im Pyrimidin schon über eine Aminogruppe für den weiteren Ringschluß und über andere Gruppen ( $\text{NH}_2$ , SH) für gewünschte sonstige Veränderungen verfügte.

Die Synthese des Guanins geschah durch Umsetzung des Cyanessigesters mit Guanidin und Natriumäthylat, wobei das Guanid sofort zum 2, 4-Diamino-6-oxypryimidin isomerisiert wurde, analog dem Übergang von o-Aminoazimtsäurenitril in  $\alpha$ -Aminochinolin nach R. P s c h o r r.



Nitrosierung in 5. Stellung und Reduktion lieferte das 4, 5-(ortho)-Diamin, das durch Kochen mit Ameisensäure glatt den Imidazolring schloß und Guanin gab. Desaminierung führte zum Xanthin oder 2, 6-Dioxypurin, das auch ähnlich aus Cyanessigester und Harnstoff über das 2, 6-Dioxy-4, 5-diaminopyrimidin aufgebaut wurde. Dieses Diamin gab bei der Kondensation mit Chlorkohlenstoffester statt mit Ameisensäure die sauerstoffreichere Harnsäure (2, 6, 8-Trioxypurin).

Aus Monomethylharnstoff und Cyanessigester entstand als Endprodukt 3-Methylxanthin, woraus durch Methylierung nach E. F i s c h e r 3, 7-Di- und 1, 3, 7-Tri-methylxanthin: Theobromin und Caffein leicht zu erhalten waren, symmetrischer Dimethyl-Harnstoff ergab das 1, 3-Dimethylxanthin, das wichtige Theophyllin.

Kondensation mit gewöhnlichen Amidinen statt mit Guanidin führte zu 2-Alkyl- und 2-Arylhypoxanthinen. Doch ließ sich das Hypoxanthin selbst nicht mit Formamidin erhalten, wohl aber aus Thioharnstoff und Cyanessigester über das 2-Thio-6-oxypryipurin, worin die SH-Gruppe durch Salpetersäure so oxydiert werden konnte, daß Wasserstoff an ihre Stelle trat.

Ähnlich wurde Adenin (6-Aminopurin) aus Thioharnstoff und Malonitril über das 2-Thioadenin gewon-

nen, nur mußte hier die Entschwefelung durch Wasserstoffsuperoxyd bewirkt werden.

Die glatt und leicht verlaufenden Verfahren empfahlen sich für eine technische Verwertung. Sie wurden von den Elberfelder Farbenfabriken Bayer u. Co. erfolgreich für die Gewinnung des Theobromins und des Theophyllins aufgenommen. Das Theophyllin, das unter dem Namen Theocin in den Handel kam, hatte sich als ein neues wirksames Diureticum erwiesen.

Die T r a u b e schen Arbeiten ermöglichten der gleichen Firma später auch die Darstellung des Schlafmittels Vercnal nach einem eigenen Verfahren und bald durch ein Übereinkommen geregelten Wettbewerb mit dem älteren Patent E. F i s c h e r s und v. M e r i n g s, nach dem Diäthylmalonester mit Harnstoff durch Äthylat zu Veronal kondensiert wird.

H. L e u c h s.

### Anorganische Arbeiten von W. Traube.

Den ersten selbständigen Arbeiten W. T r a u b e s über die Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe schließen sich unmittelbar zwei Untersuchungen über das Amid und Imid der Schwefelsäure an; beide Verbindungen werden frei oder in Salzform hier zuerst rein dargestellt. Es folgen nach einer reichen Fülle organischer Arbeiten erst elf Jahre später drei Arbeiten über die elektrolytische Oxydation von Ammoniak zu Nitrit und Nitrat, in denen nachgewiesen wird, daß in kupferhaltiger Lösung bei Gegenwart von genügend Alkali dieser Prozeß quantitativ und mit befriedigender Stromausbeute durchgeführt werden kann. Veranlassung zu diesen Arbeiten war wohl das von M. T r a u b e übernommene Interesse für Autoxydationsvorgänge, denn einerseits gehen sie davon aus, daß Ammoniak bei Gegenwart metallischen Kupfers oder in kupferhaltiger Lösung autoxydabel ist, andererseits leiten sie sofort zu einer Reihe von Arbeiten über die Autoxydation von organischen Kupferaminlösungen und alkalischen Kupferlösungen wie die der Alkalikupferglycerate und -tartrate hinüber. Hieran schließen sich 1911, also nochmals fünf Jahre nach den Ammoniakarbeiten Untersuchungen über die in solchen Lösungen enthaltenen Verbindungen. Trotz der organischen Stoffe ist das in diesen Arbeiten behandelte Problem jedenfalls der Komplexchemie, also der anorganischen und allgemeinen Chemie zuzurechnen; der Beginn dieser Arbeitsreihe fällt in die Zeit, zu der T r a u b e eine Abteilungsvorsteherstelle an der anorganischen Abteilung des Berliner Chemischen Instituts übernahm, und diesem Umstand ist es wohl überhaupt zuzuschreiben, wenn von nun an die organisch-synthetischen Arbeiten hinter denen mit anorganischer Themenstellung zurücktreten.

Diese Arbeiten können als Variationen über ein Thema angesehen werden: die Nützlichkeit und Notwendigkeit quantitativ messender Betrachtungsweise im Gegensatz zu qualitativ beschreibender. Um mit einer kleineren Reihe zu beginnen: Daß sich Alkalihydroxyde durch Ozon kräftig orange färben, war schon lange bekannt, auch einiges wenige über die Eigenschaften der dabei entstehenden Verbindungen; aber erst T r a u b e gelang es durch messende Versuche, die Ozonaufnahme von 0,5 auf 4–8% zu steigern, festzustellen, daß die frischen Verbindungen den gesamten aufgenommenen Sauerstoff beim Zersetzen mit Säuren inaktiv abspalten, ciò gealterten, ausgebleichten dagegen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}_2$  im Verhältnis 1:1 bilden. Die Versuche führten zu der interessanten Folgerung, daß in den ozonsauren Alkalien