

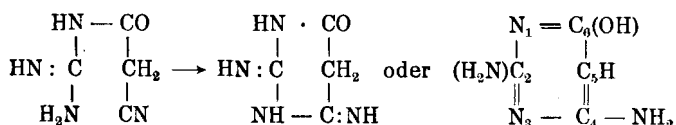
Kalkstickstoff durch Alkylierung sekundäre Amine darzustellen, erwähnt sein, ferner die Alkylierung des imido-disulfonsauren Kaliums als basisches Salz, die schließlich primäre Amine liefert.

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 α -Methylhydroxylamin $\text{NH}_2 \cdot (\text{OCH}_3)$ verwandelt werden konnte, in einem guten Verfahren, das allgemein α -Alkylhydroxylamine gewinnen läßt, während das noch unbekannte α -Phenylhydroxylamin auch dadurch nicht zugänglich ist. In ähnlicher Weise wurde das von Raschig entdeckte hydroxylaminisodisulfonsaure Kalium als basisches Salz $(\text{KO}_3\text{S})\text{NK}(\text{OSO}_3\text{K})$ zur Darstellung von β -Alkylhydroxylaminen benutzt. β -Methylhydroxylamin ist so am besten zu erhalten.

Den Höhepunkt von Traubes organischen Arbeiten bilden seine Synthesen in der Puringruppe. Bei ihnen ging er nicht wie E. Fischer 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 (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-oxypyrimidin isomerisiert wurde, analog dem Übergang von o-Aminozimtsäurenitril in α -Aminochinolin nach R. Pschorr.



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 Chlorkohlensäureester statt mit Ameisensäure die sauerstoffreichere Harnsäure (2, 6, 8-Trioxypurin).

Aus Monomethylharnstoff und Cyanessigester entstand als Endprodukt 3-Methylxanthin, woraus durch Methylierung nach E. Fischer 3, 7-Di- und 1, 3, 7-Trimethylxanthin: 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-oxypurin, 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 Traubeschen Arbeiten ermöglichten der gleichen Firma später auch die Darstellung des Schlafmittels Veronal nach einem eigenen Verfahren und bald durch ein Übereinkommen geregelten Wettbewerb mit dem älteren Patent E. Fischers und v. Merings, nach dem Diäthylmalonester mit Harnstoff durch Äthylat zu Veronal kondensiert wird.

H. Leuchs.

Anorganische Arbeiten von W. Traube.

Den ersten selbständigen Arbeiten W. Traubes 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. Traube 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 Traube 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 Traube 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, die gealterten, ausgebleichten dagegen H_2O_2 und O_2 im Verhältnis 1:1 bilden. Die Versuche führten zu der interessanten Folgerung, daß in den ozonsauren Alkalien

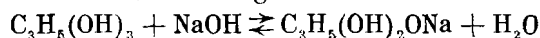
und den Tetroxyden der Alkalien und Erdalkalien Verbindungen vorliegen, die Sauerstoffmoleküle in koordinativer Bindung enthalten, z. B. $(\text{KOH})_2\text{O}_2$, das beim Zersetzen nur O_2 gibt, und $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot \text{O}_2$ oder $\text{CaO}_2 \cdot \text{O}_2$, die H_2O_2 und O_2 liefern.

Auch eine zweite Beobachtung, an die Traube zu ungefähr gleicher Zeit anknüpfte, war schon seit langem bekannt, nämlich daß Kaliumchlorid Schwefeltrioxyd ohne Gasentwicklung absorbiert, während die entstehende Verbindung beim Zersetzen mit Wasser stürmisch HCl liefert. Angaben aber über die Natur der hierbei entstehenden Verbindung, wie der in gleicher Weise aus Nitrat, Nitrit und Fluorid gebildeten, erschienen durchaus unbegründet und erwiesen sich tatsächlich als völlig haltlos. Um die Substanzen frei von nur adsorbiertem, nicht gebundenem Schwefeltrioxyd zu erhalten, dabei aber während der Einwirkung des Schwefeltrioxyds, während der Entfernung des Überschusses und weiter bis zur Analyse jede Spur Feuchtigkeit fernzuhalten, waren beträchtliche apparative Schwierigkeiten zu überwinden. Dann aber gelang es, sowohl die Schwefeltrioxydaufnahme gewogener Substanzmengen, als auch alle bei Hydrolyse der gebildeten Substanzen entstehenden Produkte quantitativ zu bestimmen und somit die Formeln der Anlagerungsprodukte völlig sicherzustellen. Aus 1 NaCl und 2 SO_3 entsteht das Natriumsalz der Chlorpyrosulfonsäure, NaNO_3 addiert 3 Mol SO_3 , und NaF bildet NaSO_3F . Die Beobachtung nun, daß — im Gegensatz zu den ersten beiden — diesem Salz eine ganz unerwartete Beständigkeit gegenüber hydrolytischen Einflüssen zukommt, führte zu einer fortlaufenden Reihe interessanter Arbeiten über Bildungsweise und Reaktionen der Fluorsulfonsäure und ihrer Salze. Schon in der ersten Arbeit findet sich, um nur einige Beispiele zu nennen, die erstaunliche Beobachtung, daß Pyrosulfat in wässriger Lösung durch Fluorid zu 30% in Fluorsulfonat übergeführt werden kann, ferner brauchbare Vorschriften zur Reindarstellung der Fluorsulfonsäure und ihres Natrium- und Ammoniumsalzes. Die nächsten Arbeiten bringen für dieses noch eine vereinfachte Darstellungsweise und anschließend Studien über weitere Salze und somit ein Gewinnungsverfahren für das interessante Sulfurylfluorid durch Erhitzen von Bariumfluorsulfonat.

Die Beständigkeit der Fluorsulfonate gegen Hydrolyse bewirkt, daß sie sich mit wässrigem Ammoniak nicht in Sulfat und Fluorid spalten, sondern fast restlos zu Amidosulfonaten umsetzen. Durch Übertragung dieser Reaktion auf organische Amine werden die bis dahin unbekannten einfachsten aliphatischen Sulfamidsäuren leicht zugänglich. Auch für die Sulfonsäuren des Äthylendiamins und des Hydrazins ist dies ein einfaches und ergiebiges Darstellungsverfahren; erstmalig waren sie ebenfalls von Traube fünf Jahre früher durch unmittelbare Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf die wasserfreien Basen erhalten worden (dabei auch aus der Hydrazinverbindung die Azidosulfosäure). Knüpfte Traube hiermit das Band zurück zu seinen ersten organischen Arbeiten, so schloß er weiter durch die Übertragung der gleichen Reaktion auf das jetzt leicht zugängliche Sulfurylfluorid den Kreis zu einer neuen Gewinnungsmöglichkeit für Sulfamid. Aus Sulfurylfluorid und wässrigem Ammoniak entsteht dies in so guter Ausbeute und so rein, daß eine erneute eingehende Untersuchung ermöglicht wurde. Bekannt war, daß Sulfamid zwar einige Schwermetallverbindungen bildet, aber in wässriger Lösung ein Nichtelektrolyt ist. Daß trotzdem auch in wässriger Lösung eine aci-Form bestehen muß,

konnte durch die Leitfähigkeitserhöhung nachgewiesen werden, die Sulfamid in Ammoniaklösungen hervorbringt, ferner durch Darstellung einer Reihe gut definierter Salze. — Bemerkenswert ist noch, daß in diesen Amidverbindungen der Schwefelsäure Wasserstoff durch Halogen ersetzt werden kann, und daß einzelne Monohalogenprodukte recht beständig sind. Es sei ferner erwähnt, daß durch Einwirkung von Fluorsulfonsäure oder ihren Salzen auf organische Säuren oder ihre Salze Fluoride der Säuren erhalten werden können.

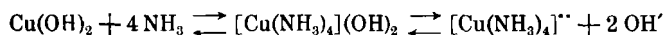
Wie eingangs erwähnt, wurde Traube durch das Studium der Autoxydationsvorgänge zu der Frage geführt, welche Verbindungen wohl in den Kupferaminhydroxyd- und den alkalischen Kupferlösungen anzunehmen wären. Er gelangte auch hier zunächst ohne Isolierung der Verbindungen durch messende Versuche teils zu gesicherten Annahmen, teils zu fruchtbaren Arbeitshypothesen. Löst man Kupferhydroxyd in wässrigem Ammoniak bis zur Sättigung, so schwankt das Molverhältnis $\text{Cu} : \text{NH}_3$ stark mit der Konzentration des Ammoniaks; es beträgt günstigstenfalls 1 : 50, für Methylamin sogar nur 1 : 120. Dagegen lösen sich unabhängig von der Konzentration in wässrigen Lösungen des Äthylendiamins die Hydroxyde von Kupfer, Nickel, Zink und Silber (Oxyd) so auf, daß in dieser Reihenfolge 2, 3, 6 und 3 Mol Amin auf 1 Grammatom Metall benötigt werden. Rein isolierbar ist aus diesen Lösungen nur die Verbindung $[\text{Ni en}_3](\text{OH})_2$. In der gleichen Weise wurde das Lösungsvermögen von Glycerin für Kupferhydroxyd in seiner Abhängigkeit vom Alkaligehalt der Lösung untersucht. Glycerin an sich ist nämlich nicht imstande, Kupferhydroxyd zu lösen; daher kann es auch nicht, trotz zahlreicher entgegenstehender Angaben in den Lehrbüchern, die Fällung von Kupfer-, Eisen- usw. -hydroxyd verhindern. Nur lösen sich die Fällungen im Überschuß von Alkali. Traube fand, daß mit wachsender Menge und Konzentration an Alkali auf 1 Mol Glycerin steigende Mengen an Kupfer in Lösung gehen, ein Befund, der nach dem Gleichgewicht



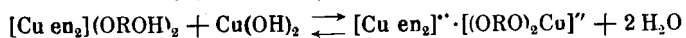
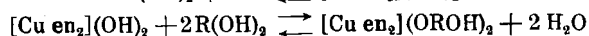
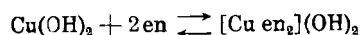
durch die Annahme erklärt ist, daß nur das Glycerat Kupfer zu lösen vermag. In dieses Bild fügen sich die schon länger bekannten, von Bullheimer und Mitarbeitern isolierten Kupferalkaliglycerate und -tartrate ein. Unter diesen aber befindet sich ein Salz, das man von dem entsprechenden Natriumsalz dadurch ableiten kann, daß man 2 Na^+ durch $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ersetzt. Zum eingehenden Studium dieser Verbindungsklasse wählte Traube zunächst wieder die besser definierten Äthylendiaminverbindungen. Es zeigte sich, daß eine mit Kupferhydroxyd gesättigte Aminlösung auf Zusatz von Glycerin weitere und zwar beträchtliche Mengen von Kupferhydroxyd auflöst. Offenbar ist Kupferaminhydroxyd als starke Base, gerade wie die Alkalien, zur Bildung eines Glycerats und dieses wie ein Alkaliglycerat zum Auflösen von Kupferhydroxyd unter Bildung eines komplexen Anions befähigt. „In diesen Verbindungen ist dann also in verschiedener Weise gebundenes Kupfer enthalten; ein Teil desselben ist als Bestandteil des stickstoffhaltigen Komplexes, der andere direkt komplex mit dem Glycerinrest verbunden“¹⁾. — Die weiteren messenden Versuche an Lösungen von Glycerin, Rohrzucker und Mannit bestätigen diese Auffassung; kennzeichnend ist z. B., daß der in Wasser schwer lösliche Mannit sich in

¹⁾ B. 54, 3225 [1921].

Kupferaminlösungen wie in natronalkalischen leicht auflöst. Auch die Cellulose ist aber eine in Wasser nicht lösliche Polyhydroxylverbindung. So lag es nahe, bei der Auflösung der Cellulose in einer Kupferaminhydroxydlösung als ersten Vorgang ebenfalls die Bildung eines Kupferaminalkoholats anzunehmen. Die so gebildete Lösung muß dann aus zwei Gründen von neuem Kupferhydroxyd aufnehmen können: erstens indem das Metall nunmehr unmittelbar an Hydroxylsauerstoff gebunden wird, also ein komplexes Anion bildet, zweitens weil ja das Gleichgewicht



in dem Maße nach rechts verschoben wird, wie die Alkoholatbildung eintritt. Tatsächlich war in der Technik schon lange bekannt, daß eine mit Kupferhydroxyd gesättigte Ammoniaklösung nach dem Auflösen von Cellulose erneut Kupferhydroxyd zu lösen vermag. In der folgenden Arbeit wird eine (wie mir scheint selbstverständliche) Folgerung dieser Anschauung experimentell geprüft und bestätigt. Setzt man einer Kupferaminlösung eine Polyhydroxylverbindung zu, so geht parallel mit der Alkoholatbildung auch ohne Zusatz weiteren Kupferhydroxyds Kupfer ins Anion, indem ein Teil des vorher gebildeten Aminkomplexes wieder zerfällt und freies Amin auftritt. Es müssen ja in solchen Lösungen die Gleichgewichtsbedingungen der folgenden Reaktionen zugleich erfüllt sein:



Tatsächlich: Versetzt man eine mit Kupferhydroxyd gesättigte Äthylendiaminlösung, die also nur die Verbindung $[\text{Cu en}_2](\text{OH})_2$ aber kein freies Amin enthält, mit Glycerin, so kann man in ihr sowohl freies Amin nachweisen, als auch die ohne Zusatz weiteren Kupferhydroxyds entstandene Verbindung



mit Alkohol ausfällen ($\cdot\text{ORO}\cdot$ sei der zweiwertige Rest Glycerin — 2H).

Völlig entsprechende Verhältnisse liegen bei den alkalischen Kupfer-Biuret-Lösungen vor; hier konnten die Verbindungen $[\text{Cu en}_2][\text{Biur}_2\text{Cu}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und sogar $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{Biur}_2\text{Cu}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ rein dargestellt werden (Biur = Biuret — 2H). Wenn es noch eines weiteren Beweises für die Richtigkeit der Formulierungen bedurft hätte, so liefert ihn die rotviolette Farbe dieser Salze, offenbar eine Mischfarbe aus dem Blau der Kupferamine und dem Rot der Alkalikupfer-Biuret-Verbindungen; rein rot sind wieder die ebenfalls von Traube hergestellten Salze $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2[\text{CuBiur}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Ag en}]_2[\text{CuBiur}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Aus der Reihe von Arbeiten, die sich mit Chrom(II)-Verbindungen beschäftigen, seien nur kurz die wichtigsten Ergebnisse erwähnt: Es gelang, eine größere Zahl von kristallisierten und luftbeständigen Verbindungen des zweiwertigen Chroms herzustellen; Acetylen kann durch Chrom(II)-Lösungen völlig zu Äthylen reduziert werden, ohne daß auch nur teilweise die Reduktion zum Äthan weitergeht; es gelingt durch elektrolytische Reduktion sehr konzentrierte Chrom(II)-Lösungen herzustellen, und der Übergang von Chrom(II)- in Chrom(III)-Salz unter Entwicklung von Wasserstoff wird in saurer Lösung nur bei Gegenwart von Katalysatoren merklich.

Diese kurze Übersicht über Traubes wesentlichste Arbeiten will in keiner Beziehung vollständig

sein. Bei einem Forscher, der mitten in voller Tätigkeit steht, genüge es, die Kennzeichen seiner Arbeit aufzuzeigen: Klarheit der Problemstellung, Zähigkeit und Sicherheit in der Ausführung, die auf verschiedensten Gebieten zu wertvollen und unbedingt zuverlässigen Ergebnissen geführt hat. Da der Referent seine erste Anleitung zu eigener wissenschaftlicher Arbeit auf anorganischem Gebiet von W. Traube erhielt und sich stets gern und dankbar an die für ihn so anregende Zeit gemeinsamen Schaffens zurückerinnert, war es ihm eine um so größere Freude, hier diese flüchtige Skizze entwerfen zu können. Die weitere Ausführung des Bildes kann man getrost dem „Jubilar“ selbst überlassen.

F. Hahn.

Verzeichnis der Publikationen von W. Traube.

- 1888
1. Inauguraldissertation: Über die Additionsprodukte der Cyansäure. 27. 7. 1888, Berlin.
- 1889
2. Über einige Derivate der Allophansäure. B. 22, 1572—1579 [1889].
- 1890
3. Über die Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe. B. 23, 1653—1657 [1890].
- 1891
4. Über die Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe. II. B. 24, 360—364 [1891].
- 1892
5. Zur Kenntnis des Amids und Imids der Schwefelsäure. B. 25, 2472—2475 [1892].
- 1893
6. Über das Amid und Imid der Schwefelsäure. B. 26, 607—613 [1893].
7. Über Guaninderivate zweibasischer Säuren. B. 26, 2551—2558 [1893].
- 1894
8. Über Harnstoffderivate des Diacetonamins. B. 27, 277—280 [1894].
9. Über Isonitramine. B. 27, 1507—1510 [1894].
10. Über Isonitramine. II. B. 27, 3291—3293 [1894].
- 1895
11. Über Isonitramin- und Oxazo-Fettsäuren. B. 28, 1785—1797 [1895].
12. Über die Konstitution der Isonitramine. B. 28, 2297—2302 [1895].
- 1896
13. Über einen neuen Weg zur Gewinnung aliphatischer Diazoverbindungen. B. 29, 667—670 [1896].
14. Mit G. G. Longinescu: Über Hydrazinosäuren. B. 29, 670—675 [1896].
15. Mit E. Hoffa, Über die Hydrazinoessigsäure. B. 29, 2729—2730 [1896].
- 1898
16. Mit E. Hoffa: Über die Hydrazinoessigsäure. II. B. 31, 162—169 [1898].
17. Über Synthesen stickstoffhaltiger Verbindungen mit Hilfe des Stickoxyds. Lieb. Ann. 300, 81—133 [1898].
18. Über die Anlagerung des Cyans an Natrium-Malonsäureester. B. 31, 191—193 [1898].
19. Über die Einwirkung des Dicyans auf Acetessigester und Acetylaceton. B. 31, 2938—2946 [1898].
- 1899
20. Mit E. Lehmann: Über eine neue Additionsreaktion der Alkylenoxyde. B. 32, 720—721 [1899].
21. Mit H. Lorenz: Über Harnstoff- und Thioharnstoff-Derivate des Diacetonamins. B. 32, 3156—3163 [1899].