

ADOLF LIEBEN.

Kurz vor Ausbruch des Krieges — am 6. Juni 1914 — verschied in Wien, seiner Vaterstadt und der Stätte seines vieljährigen, erfolgreichsten Wirkens, im 78. Lebensjahre der emeritierte Professor der allgemeinen und pharmazeutischen Chemie an der Wiener Universität, Hofrat Dr. Adolf Lieben. Er war lebenslängliches Mitglied des österreichischen Herrenhauses, wirkliches bezw. auswärtiges und korrespondierendes Mitglied der Akademien der Wissenschaften in Wien, München, Rom und Turin, Ehrenmitglied beziehentlich Mitglied einer Reihe von angesehenen gelehrten Gesellschaften Österreichs und des Auslandes, Besitzer der Lavoisier-Medaille und der Berthelot-Medaille der Akademie der Wissenschaften in Paris, sowie einer Reihe von hohen österreichischen, italienischen und französischen Orden. Durch die wenn auch gekürzte Aufzählung der von Lieben bekleideten Würden und Titel soll zunächst äußerlich die hohe Wertschätzung gekennzeichnet werden, deren er sich in ernsten wissenschaftlichen Kreisen und bei den staatlichen Machthabern innerhalb und außerhalb seines Vaterlandes erfreut hat, und zwar, wie eine sachliche Würdigung seiner Leistungen ergibt, mit vollem Rechte.

Lieben hat der Deutschen Chemischen Gesellschaft seit ihrem Bestande, 1873 und 1879 als Ausschuß-Mitglied, 1884 als Vizepräsident angehört und ist als ehemaliger Vizepräsident seit 1910 im Vorstande des Vereines geblieben. Von Turin aus, wo er damals als Ordinarius wirkte, hat er 1870 und 1871 regelmäßig Referate über Arbeiten aus den chemischen Instituten Italiens an diese »Berichte« gelangen lassen, wo sich auch Originalmitteilungen Liebens in den Bänden 2, 9, 12, 13, 14, 16, 17 und 25 vorfinden. An der Feier, durch welche am 20. Dezember 1906 Lieben in Wien anlässlich seines 70. Geburtstages und seines 50-jährigen Doktorjubiläums geehrt wurde, hat sich auch die Deutsche Chemische Gesellschaft durch Überreichung einer Adresse an den Jubilar beteiligt, in welcher dessen hervorragende wissenschaftliche Verdienste rückhaltlos anerkannt erscheinen.



Ad. Liebey

So kommt denn die Deutsche Chemische Gesellschaft einer Ehrenpflicht nach, indem sie nun der dankbaren Erinnerung an das abgeschlossene, für die Wissenschaft so wertvoll gewordene Leben und Wirken Adolf Liebens in ihrer Zeitschrift einige Blätter widmet.

Lieben war im persönlichen Verkehr bezüglich seiner Erlebnisse niemals sehr mitteilsam. Darum stehen mündliche Mitteilungen, welche über eine gelegentlich von ihm selbst abgefaßte Skizze hinausgehen, nur spärlich zur Verfügung. Mit der soeben berührten autobiographischen Darstellung hat der damalige Jubilar über Er suchen seiner Freunde die 1906 erschienene »Festschrift Adolf Lieben« eingeleitet. Die anfänglich gehegte Hoffnung, aus dem Nachlasse des Verblichenen weiteren biographisch verwertbaren Stoff zu erlangen oder auch von anderer Seite geeignete Mitteilungen zu empfangen, ist mittelbar durch den Ausbruch des Krieges zunichte geworden. Durch das leider vergebliche Zuwarten auf eine sich vielleicht doch noch darbietende Gelegenheit, ergänzende Daten für den Nachruf zu erhalten, ist dessen Veröffentlichung bereits über Gebühr verzögert und endlich unaufschiebbar geworden. So kommt es, daß der vorliegende Lebensabriß nicht viel mehr enthält, als in der Einleitung zur angeführten Festschrift zu finden ist und sich im wesentlichen mit dem Inhalte der korrespondierenden Teile von zwei kurz nach dem Tode Liebens erschienenen Nekrologen¹⁾ deckt.

Adolf Lieben wurde am 3. Dezember 1836 als das dritte von sechs Kindern des aus Prag stammenden wohlhabenden Großhändlers Ignaz Lieben geboren. Seine Ausbildung aus den Lehrgegenständen der Volksschule und des Gymnasiums vollzog sich im Elternhaus und wurde durch Ablegung von Prüfungen an öffentlichen Schulen kontrolliert. Sein erster Hauslehrer war der damals noch sehr junge Moritz Hartmann, der in der Folge als Dichter und freiheitlich gesinnter Politiker die Aufmerksamkeit weiterer Kreise auf sich zog und 1848 als Abgeordneter dem Deutschen Nationalkongreß in Frankfurt angehörte. Durch diesen hochbegabten, feinsinnigen und ideal veranlagten Lehrer dürfte wohl mancher später zur Entwicklung gelangte gute Keim in das aufnahmefähige Gemüt des Kindes gelegt worden sein, ohne daß der gereifte Mann sich dessen bewußt wurde. Im späteren Leben ist Lieben mit Hartmann wiederholt in Berührung gekommen, und er hat ihn stets in angenehmster Erinnerung be-

¹⁾ Neue Freie Presse (Wien), Juni 1914; Ch. Z. 1914, Nr. 78.

halten. Den öffentlichen Unterricht hat Lieben in seinem 18. Lebensjahr erst an den Wiener Hochschulen kennen gelernt.

Die Vorlesungen Josef Redtenbachers an der Universität und Anton Schrötters am Polytechnikum weckten seinen Sinn für Naturwissenschaften, insbesondere für Chemie. 1854 hatte er einen Arbeitsplatz in Schrötters Laboratorium inne, wo er sich mit dem einige Monate älteren Alexander Bauer, dem nachmaligen Hofrat und ordentl. Professor der Chemie an der Wiener Technischen Hochschule fürs Leben befriedete. Aus einem warm empfundenen Nachrufe, welchen Bauer seinem Freunde gewidmet hat¹⁾), ersieht man, daß schon damals an dem jungen Lieben jene bis ins kleinste gehende peinliche Gewissenhaftigkeit, Überlegtheit und Nettigkeit auffielea, welche stets für sein Wesen so charakteristisch blieben. Bereits in jenem Jahre konnte Schrötter der Akademie der Wissenschaften in Wien die Erstlingsarbeit Liebens [1.]²⁾, nach Bauer anscheinend überhaupt die erste wissenschaftliche Schülerarbeit aus dem von jenem geleiteten chemischen Laboratorium, vorlegen. Sie betraf »die Ursache des plötzlichen Erstarrens übersättigter Salzlösungen unter gewissen Umständen«, soll durch die Lektüre der »Chemischen Briefe« Liebigs angeregt sein und ergab im wesentlichen die Feststellung, daß die Übersättigung von Salzlösungen durch atmosphärischen Staub, durch andre feste Substanzen, aber nur dann aufgehoben wird, wenn diese Gelegenheit hatten, Staubteilchen aus nicht gereinigter Luft aufzunehmen. Die nächste, 1856 veröffentlichte Arbeit Liebens [40.] über den Milchzucker wurde auf Veranlassung Schrötters durchgeführt. Sie befaßte sich hauptsächlich mit den Veränderungen, welche dieser Stoff bei höheren Temperaturen erfährt. Obwohl Lieben die unzweifelhaften wissenschaftlichen Verdienste Schrötters, seine Fähigkeit, anregend zu wirken und seine sonstigen hervorragenden persönlichen Eigenschaften voll anerkannt hat, so namentlich in einem ihm gewidmeten Nachrufe³⁾), sah sich der junge strebsame Chemiker doch in dessen Laboratorium nicht seinen Wünschen entsprechend gefördert. Er wendete sich 1855 nach Heidelberg, wo er in Bunsen nicht nur einen berühmten Forscher, sondern auch einen Lehrer fand, der sich in der bekannten vorbildlichen Weise persönlich mit der Ausbildung seiner ihm aus aller Welt zuströmenden Schüler befaßte. Im Heidelberger Laboratorium arbeitete er neben Roscoe, Landolt, Lothar

¹⁾ Österr. Chemiker-Ztg. 1914, Nr. 13.

²⁾ Die hier und im Nachfolgenden unter eckiger Klammer gegebenen ein- und zweistelligen Zahlen bedeuten die Ordnungszahl der Abhandlungen im beigegebenen Verzeichnis der Veröffentlichungen Liebens.

³⁾ B. 9, 90 [1876].

Meyer, Pebal, Beilstein, Matthiessen, P. H. Storer, v. Baeyer und dem Physiker Quincke. Die Assistentenstelle bei Bunsen hatte damals Carius inne. Es sind dies Namen, welche heute jedem von uns längst geläufig geworden sind. Die künftige Größe v. Baeyers hat Lieben schon zu jener Zeit vorausgesehen. 1856 wurde er nach summa cum laude bestandenen Rigorosen in Heidelberg zum Doktor der Philosophie promoviert. Auch die unter der Leitung Bunsens durchgeführte Untersuchung [2.] »Über die Homogenität der Lösungen« bewegte sich wie seine Erstlingsarbeit auf dem Grenzgebiete zwischen Chemie und Physik. Sie zeigte, daß homogene Lösungen, bei möglichst konstanter Temperatur durch Monate in langen, vertikal stehenden, geschlossenen Glasröhren aufbewahrt, in ihren oberen und unteren Schichten keinen Konzentrationsunterschied aufweisen, daß somit durch die Schwerkraft weder unmittelbar noch mittelbar eine Entmischung bewirkt wird.

Im Herbst nach seiner Promotion wurde Lieben durch seinen Wunsch, die Chemie von einer neuen Seite kennen zu lernen, und durch das weitreichende wissenschaftliche Ansehen des genialen Wurtz nach Paris geführt. Dieser leitete das Laboratorium an der »Ecole de médecine«, wo sich eine zwar kleine, aber stets auserlesene Schar von Schülern aus aller Herren Länder um ihn scharte, unter ihnen nun auch der kaum 20-jährige Dr. Lieben, neben dem Elsässer Friedel, dem Genfer Perrot, den Engländern Maxwell Simpson und Archibald Cooper, dem Russen Butlerow, dem Italiener Frapolli. In Paris trat Lieben auch in freundschaftliche Beziehungen zu zwei Schülern von Dumas: dem Norweger Rosing und zu Schischkoff. Unter der befruchtenden Anregung des von ihm auch wegen seiner anziehenden persönlichen Eigenschaften stets hochgehaltenen Meisters verbrachte Lieben nun zwei schöne und arbeitsreiche Jahre. In diese Zeit fallen vier Veröffentlichungen [41., 43., 45., 46.], welche bereits die Hauptrichtung seiner nachfolgenden Forschertätigkeit erkennen lassen. Von allen seinen Lehrern schrieb Lieben bezüglich seiner wissenschaftlichen Entwicklung Wurtz den überwiegendsten und nachhaltigsten Einfluß zu.

Selbstredend bot Paris dem regsamem jungen Manne außer den wissenschaftlichen Anregungen auch mannigfache Eindrücke anderer Art in reichstem Maße, insbesondere unvergeßliche Kunstgenüsse. Von bekannteren oder auch sonst bemerkenswerten Persönlichkeiten lernte er damals den nachmaligen deutschen Reichstagsabgeordneten Ludwig Bamberger, die Schriftsteller H. B. Oppenheim und Szarvady, den seinem Erachten nach zu wenig gewürdigten Dichter Ludwig Pfau und im Salon seiner durch Geist und Schönheit gleich ausge-

zeichneten Landsmännin Frau Josefine v. Wertheimstein außer den Größen Turgenieff und Prosper Mérimée, auch den vermöge seiner Begabung, seines Wissens und Charakters unzweifelhaft bedeutenden Eduard Wessel kennen, den neben einem körperlichen Gebrechen bloß gänzliche Ehrgeizlosigkeit verhinderte, ein berühmter Mann zu werden. Lieben hat diese zwei Pariser Jahre immer zu den angenehmsten und bestangewandten seines Lebens gezählt.

1857 war Lieben mit seinen beiden Freunden aus dem Dumas-schen Laboratorium einer zu jener Zeit begründeten Vereinigung junger Chemiker beigetreten, die bezweckte, die wissenschaftliche und fachliche Ausbildung ihrer Mitglieder durch Erstattung von Referaten und an diese sich anschließende Diskussionen zu fördern. Dort fiel ihnen als den Älteren und Vorgeschrifteneren bald eine führende Rolle zu, die sie vor ihrem Abgange aus Paris 1858 dazu benutzten, den Verein in eine dauernde Institution umzuwandeln und im Zusammenhang mit dieser eine referierende Vereinszeitschrift zu schaffen. Es war dies das »Répertoire de Chimie pure et de Chimie appliquée«, zu dessen Leitung sich Wurtz und Barreswil bereit fanden. Auf Veranlassung Liebens und seiner Freunde traten dem Vereine auch einige andre hervorragende französische Chemiker bei. Aus diesen Anfängen ging später die »Société chimique de Paris« mit ihrem »Bulletin de la société chimique« hervor.

Es kam nun ein Jahr, das Lieben weniger oder, richtiger gesagt, gar nicht gefiel. Es war dies die Zeit, in welcher er auf Wunsch seines Vaters die chemische Industrie näher kennen lernen sollte, indem er, von Dumas empfohlen, zunächst als Analytiker in die großen chemischen Fabriken von F. Kuhlmann in Lille eintrat, wo Schwefelsäure, Soda, Chlorkalk und dergl. erzeugt wurden. An die Stelle des abwechslungsreichen und rasch pulsierenden Lebens im »Mittelpunkte der Welt« trat ein einsames, eintöniges Vegetieren in der außerhalb der Stadt liegenden Fabrik, in der der angehende Techniker auch wohnen mußte. Die in den Mußestunden betriebene Lektüre chemischer Zeitschriften bot zwar weitgehende Belehrung und Anregung, erneuerte jedoch unaufhörlich die Pein, dem liebgewordenen wissenschaftlichen Schaffen entsagen zu sollen, an das sie doch immer wieder erinnerte. Daneben las er zur Befriedigung seines stets wachen Bedürfnisses nach Kunstgenuß Shakespeare in englischer Ausgabe und wohl auch andre Bücher schöngestigten Inhalts. Im Sommer 1859 wurde das schmerzhafte Experiment abgebrochen. Lieben ließ gerne die technische Beschäftigung hinter sich, zu der ihn, wie er nun bestimmt wußte, sein innerer Beruf nicht hinzog, um sich, diesmal für immer, wieder der Wissenschaft zuzuwenden.

Zwischen die Abreise aus Frankreich und die Rückkunft nach Wien fällt ein Aufenthalt Liebens in Römerbad Tüffer in Steiermark, wo er den Rest des Sommers mit seiner Familie verbrachte. Dort trat diese und mit ihr auch Adolf in persönlichen Verkehr mit dem damals bereits 65-jährigen Grillparzer, der auch später das Lieben-sche Haus in Wien oft aufgesucht und speziell unserem Lieben stets großes Wohlwollen entgegengebracht und bei einer sich darbietenden Gelegenheit auch durch die Tat bewiesen hat. Lieben schildert nach seinen Wahrnehmungen aus jener Zeit den Dichter als einen infolge seiner Erlebnisse und der ihm bis dahin versagten, später allerdings in reichstem Maße zuteil gewordenen Anerkennung verbitterten, zu überscharfen Urteilen geneigten Mann, der jedoch die milde Weisheit nicht ganz zu verleugnen vermochte, die den Grundzug seines an sich gütigen Wesens bildete, und zu der er sich durch ein lebenslanges Sinnen und Dichten durchgerungen hatte. Es ist bemerkenswert, daß Grillparzer, der in seinen jüngeren Jahren dem zunftmäßigen Wissen abgeneigt gewesen war und auch den Naturwissenschaften gegenüber keine besondere Achtung an den Tag gelegt hatte, Lieben zur Wahl seines Berufes beglückwünschte, der ihm dankbarer scheine als »die Arbeit für's Theater«. In den Schriften Grillparzers finden sich Anklänge an seinen Verkehr mit der Familie Lieben¹⁾.

Nach Wien zurückgekehrt, war Lieben anfangs wieder in Schrötters Laboratorium, später (1861) im kleinen, bloß provisorisch und daher recht mangelhaft eingerichteten Laboratorium der damals noch nicht lange bestehenden Wiener Handelsakademie in der Renngasse tätig, nachdem an diese Schule als Nachfolger Safariks Liebens Freund Bauer berufen worden war. In dem letztgenannten Institute war kurz vor dessen Übernahme durch Bauer zum Teil die bekannte Untersuchung über die Basen des Schierlings von Theodor Wertheim durchgeführt worden. Dieser war zu jener Zeit im Begriffe, sich an die Grazer Universität zu begeben, wohin er als Professor der Chemie berufen worden war. 1861 erlangte Lieben an der Wiener Universität die Venia legendi. Im Herbst des Vorjahres nahm er an dem internationalen Chemikerkongreß in Karlsruhe teil, wo er in den Erörterungen Kekulés über die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und über Atomverkettung, sowie in dem glänzenden Vortrage Cannizzaros über die Regel von Avogadro und über die Bestimmung der Atomgewichte der Elemente aus den Molekulargewichten und der Zusammensetzung ihrer Verbindungen mächtige und richtunggebende An-

¹⁾ Grillparzers sämtliche Werke, 5. Ausg. in 28 Bänden, herausgeg. von Aug. Sauer, Stuttgart, Verlag von Cotta, 3. Bd. S. 66.

regungen empfing. Damals ahnte er nicht, in welch entscheidender Weise der italienische Gelehrte, dem er noch persönlich fremd blieb, in seinen Lebensgang eingreifen sollte.

In die soeben umschriebene Wiener Periode der Tätigkeit Liebens fallen zwei Arbeiten aus dem Gebiete der anorganischen Chemie [3., 4.], die erste Arbeit Liebens über eine Aldehyd-Kondensation [29.], welcher sehr viel später eine ganze Reihe von Untersuchungen auf demselben Gebiete folgten, und eine in Gemeinschaft mit Bauer veröffentlichte Abhandlung [11.], welche sich als der Beginn der in der Folge von Lieben planmäßig weitergeföhrten Versuche zur Synthese von kohlenstoffreicherem Alkoholen aus gechlortem Äther darstellt. In jene Zeit fällt auch der anregende Verkehr Liebens mit dem damals in Wien wirkenden, später nach Leipzig berufenen, weltbekannten Physiologen Carl Ludwig.

Während des Sommers 1862 arbeitete Lieben wieder bei Wurtz gleichzeitig mit Armand Gautier, der in seiner Carbylamin-Arbeit begriffen war, mit Alfred Naquet, der sich um diese Zeit mit der Chlorierung des Toluols beschäftigte, und bekannt war als Verfasser eines sich großer Verbreitung erfreuenden Lehrbuches der Chemie und vielleicht noch bekannter als Politiker, J. M. Crafts, damals einige Schwefel-Derivate des Äthans bearbeitend, und Alfons Oppenheim, der sich mit dem Terpinhydrat, den Abkömmlingen des Menthol und Ähnlichem befaßte. Im darauffolgenden Herbst besuchte er die Weltausstellung in London, wo er neben anderen Fachgenossen auch Williamson, A. W. Hofmann und Odling kennen lernte. Mit letzterem ist er einer gelegentlichen mündlichen Mitteilung zufolge nachher durch längere Zeit in Verkehr geblieben.

Der soeben berührte Aufenthalt in Paris wurde durch das Zusammentreffen mit dem auf der Reise nach London begriffenen Cannizzaro im Wurtzschen Laboratorium eine Wende für das weitere Schicksal Liebens. Jener, der offenbar über die Eignung Liebens bereits unterrichtet war, teils durch dessen Arbeiten, teils vielleicht durch empfehlende Mitteilungen von Wurtz und der nun wohl auch von dem jüngeren Fachgenossen einen guten, persönlichen Eindruck empfangen haben mochte, richtete die Frage an ihn, ob er einem Rufe als Professor an eine italienische Universität Folge leisten möchte, etwa nach Palermo, wo er selbst damals wirkte. Der mit der völligen Unkenntnis Italiens und namentlich der Sprache des Landes begründeten Ablehnung Liebens begegnete Cannizzaro mit dem Rate, sich die Sache doch noch zu überlegen. Man würde ihm Zeit lassen, die Sprache zu erlernen. Als nach der Rückkehr Liebens nach Wien die Anfrage amtlich wiederholt und ihm bis zur aus-

reichenden Erlernung des Italienischen die einstweilen zu schaffende Stelle eines Vizedirektors im Laboratorium von Cannizzaro angeboten wurde, folgte er dem Rufe, teis weil damals aus konfessionellen Gründen für ihn eine Professur in Österreich unerreichbar war, teils weil ihn, wie vor und nach unzählige Andere das paradiesische Land und dessen herrliche Kunstschatze unwiderstehlich lockten. Daß er nun inmitten einer Bevölkerung leben sollte, die, an sich höchst erregbar, durch eine mächtige politische Bewegung fortgerissen und tief aufgewühlt war, reizte ihn mehr, als es ihn abschreckte. In Wien eignete er sich noch in zwölf Unterrichtsstunden die Elemente seiner künftigen Vortragssprache an und begab sich dann im März 1863 über Genua und Turin nach Palermo. Als er in der Folge erfuhr, daß sich Grillparzer, allerdings ohne Erfolg, unter Hinweis auf ihm bekannt gewordene günstige Urteile von Bunsen und von Wurtz über die fachliche Fähigkeit ihres ehemaligen Schülers bei der österreichischen Unterrichtsverwaltung dafür eingesetzt habe, ihn nicht aus dem Lande ziehen zu lassen, hat ihn dies tief gerührt, und er hat sich noch als Greis dankbarst der Herzensgüte dieses väterlichen Freundes erinnert, der vielen so herb und unnahbar schien.

Es ist Lieben nicht leicht geworden, in der fremden Welt, die ihn in Palermo umgab, so gänzlich verschieden von allem, was er bis dahin gesehen und woran er gewöhnt war, heimisch zu werden. Zwar entzückten ihn die herrlichen Landschaftsbilder Siziliens und der näheren Umgebung Palermos und fesselte ihn die Eigentümlichkeit der Sitten und Denkart, der Trachten und Siedelungen des sizilianischen Volkes und manches andere, aber die aus der bourbonischen Mißwirtschaft noch übrig gebliebene und weit verbreitete Verwilderung, Korruption und Unwissenheit mußten den in jeder Hinsicht korrekten und hochkultivierten Mann aufs äußerste abstoßen. Um so höher stellte er das Verdienst der Wenigen, unter diesen auch Cannizzaros, welche weit über der Menge stehend, uneigennützig ihre Kräfte in den Dienst des vernachlässigten Landes und dessen zurückgebliebener und verkommenen, im Grunde aber bemitleidenswerter Bevölkerung stellten.

Die anfänglich trotz des in Wien genossenen Rapidunterrichtes natürlich noch vorhandenen sprachlichen Schwierigkeiten mußten zunächst als unvermeidlich in den Kauf genommen werden, verschwanden jedoch ziemlich rasch, namentlich in dem sich bald ergebenden, eng freundschaftlichen Umgange mit dem das Deutsche gut beherrschenden Physiker Blaserna aus Friaul, der während seiner Studienzeit in Wien mit Lieben bereits flüchtig in Berührung gekommen war. Zum mindesten ebenso wirksam in dieser Richtung, noch mehr aber bezüglich

der Vertragsfähigkeit italienischen Hörern gegenüber, war ein in gewissem Sinne gewalttäiges Verfahren Cannizzaros, welches einigermaßen an das Vorgehen eines Schwimmlehrers erinnert, der seinen Schüler kurzerhand ins Wasser wirft und erwartet, daß er nun schwimmen wird, weil er sonst untergeht. Lieben schildert in seinen »Erinnerungen« den des Humors nicht entbehrenden Vorgang folgendermaßen: »Ich hörte, seitdem ich in Palermo war, seine Vorlesungen, was mir Vergnügen machte und treffliche Gelegenheit zum Studium der Sprache und der Rede bot. Eines Tages, es mochte in den ersten Wochen des Schuljahres 1863—64 sein, erklärte er am Beginn der Vorlesung, daß er durch eine wichtige Sitzung verhindert sei, den heutigen Vortrag zu halten, doch werde Freund Lieben so gefällig sein, ihn zu übernehmen. So betrat ich, der ich ganz ahnungslos im Auditorium saß, völlig unvorbereitet das Katheder, und von diesem Tage an habe ich regelmäßig vorgetragen.« Kurz darauf wurde er zum ordentlichen Professor ernannt.

In Palermo hatte sich Lieben sein Laboratorium erst einzurichten. Dort wirkte er bis zum Ende des Sommersemesters 1867, um dann einem Rufe nach Turin als Nachfolger Pirias Folge zu leisten.

Die in Palermo durchgeföhrten Untersuchungen Liebens bewegten sich teils auf theoretisch-chemischem Gebiete [5.], teils stellen sie sich als Fortsetzung der mit Bauer in Wien begonnenen Versuche der Einführung von Alkoholradikalen an Stelle von Chlor in den zweifach gechlorten Äther dar [12.] behufs Aufbaues von Alkoholen aus alkyliertem Diäthyläther [13.]. Eine Veröffentlichung aus jener Zeit betrifft die Konstitution der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ [47.], eine andere [48.] eine Beobachtung auf dem Gebiete der physiologischen Chemie. Von bevorzugten Schülern Liebens in Palermo wären zu nennen: E. Paternò und sein früh verstorbener Bruder, sowie D. Amato. Paternò und Amato haben sich in der Folge durch zahlreiche Arbeiten bekannt gemacht, von denen einige der älteren sich auf dem Arbeitsgebiete Liebens bewegten. Amato war noch vor kurzem Professor der Chemie in Catania, Paternò wirkt in gleicher Stellung in Rom und ist Mitglied des Senats. Mit ihm war Lieben bis zu seinem Tode in engster Freundschaft verbunden. Von den Amtsgenossen waren es außer dem bereits genannten Blaserna noch insbesondere Inzenga und Tomasi-Crudeli, an die sich Lieben freundschaftlich anschloß. In Palermo durfte er sich wieder des anregenden Verkehrs mit Naquet erfreuen, welcher sich mit seiner Familie dahin in freiwillige Verbannung begab, nachdem er durch seine politische Tätigkeit in seiner Heimat in eine mißliche Lage geraten war. Cannizzaro nahm sich des Flüchtlings an und brachte ihn als Professor am »Istituto Tecnico« unter,

wo er einige Jahre verblieb, bis ihn Heimweh und das Unvermögen, für längere Zeit der Politik zu entsagen, wieder nach Paris trieben.

Die durch das Klima Palermos nicht merklich erschwerte Berufssarbeit wurde angenehm teils durch Ferialreisen in die Schweiz und ins Salzkammergut unterbrochen, wo Lieben regelmäßig mit seiner Familie zusammentraf. Kürzere Ferien wurden zu genuß- und lehrreichen Ausflügen nach Messina, Taormina, Catania, Syrakus und den Liparischen Inseln benutzt. Eine im Februar 1865 mit Cannizzaro, Blaserna und Naquet unternommene Besteigung des Ätna gab Gelegenheit, einen der großen Ausbrüche des Vulkans aus nächster Nähe zu beobachten. Und wenn die Zeit auch für kleinere Ausfahrten nicht reichte, so konnte von einem mit wenigen Schritten zu erreichenden Türmchen des mitten in der Stadt liegenden Universitätsgebäudes ein herrlicher Umlauf über die ganze Palermo umgebende »conca d'oro« genossen werden. Die lebhafte, entschwundene Freuden liebevoll zurückrufende Schilderung, die der Siebzigjährige von all' der gesehenen Pracht gibt, verrät uns, wie empfänglich der jüngere Mann für die Schönheit der Natur gewesen ist.

Zwischen den Abschied von Palermo im Juli und den Antritt der neuen Stellung in Turin zu Ende Oktober 1867 fällt der Besuch der Pariser Weltausstellung und die Teilnahme an der deutschen Naturforscher-Versammlung in Frankfurt.

Während das Verhältnis zwischen Lieben und der Studentenschaft in Palermo ein ungetrübt gutes geblieben war, selbst zur Zeit des österreichisch-italienischen Krieges 1866, sah er sich, wenigstens anfänglich, in Turin einer ausgesprochen feindselig gesinnten Hörerschaft gegenüber. Teils trat hierbei die gerade den Norditalienern seit langer Zeit und auch heute noch eigentümliche Abneigung gegen Österreich zutage, welche damals im südlichen Italien nicht oder nicht so sehr verbreitet war, teils war Verhetzung durch Zeitungen im Spiele. Es war auch nicht ausgeschlossen, daß Einzelne, die sich durch die Berufung Liebens zurückgesetzt fühlten, die Mißstimmung der Studenten nährten. Doch verstand es Lieben, ohne Opfer an persönlicher Würde, in kurzer Zeit, die Zuneigung seiner Hörer zu gewinnen derart, daß sie ihm vier Jahre später, als er die Turiner Universität verließ, mittels einer feierlich überreichten Adresse ihre besondere Anerkennung aussprachen. In Turin vermochte sich Lieben in dem Maße leichter einzuleben wie seinerzeit in Palermo, als jene Stadt gewissermaßen europäischer war als diese.

Wieder mußte an die Schaffung eines Schülerlaboratoriums geschritten werden, da bis zur Berufung Liebens in Turin wie an anderen italienischen Universitäten außer den Hörsälen nur noch

Arbeitsräume für den Professor vorhanden waren. Dem Turiner Institute unter Lieben entstammt eine stattliche Reihe von zum Teil grundlegenden Arbeiten, welche von Lieben teils allein [6., 4., 15.], teils in Gemeinschaft mit A. Rossi [17.—24.] und mit Paternò [25.] veröffentlicht wurden. Dazu kamen noch eine Anzahl anderer Abhandlungen [49., 50., 51., 54., 55.], deren Inhalt zwar organisch-chemisch ist, jedoch nicht auf dem damaligen Haupt-Arbeitsgebiete Liebens liegt, und die allgemein bekannt gewordenen Untersuchungen über Jodoform-Bildung und die »Jodoform-Reaktion« [52., 53.]. An Rossi, einem Schüler Cannizzaros aus der Zeit seiner Tätigkeit in Genua, hatte Lieben einen sehr fähigen Helfer sowohl für den Unterricht als auch für die wissenschaftliche Arbeit gewonnen. Rossi stand anfänglich den weitausgreifenden Plänen seines Vorgesetzten und der neuen Lehre Kekulés, aus der sie hervorwuchsen, zweifelnd gegenüber. Nachdem jedoch der von Lieben erwartete normale primäre Butylalkohol durch gemeinsame Arbeit verwirklicht worden war, wurde Rossi ein überzeugter Anhänger der neuen Lehre. Er ist der Wissenschaft und dem Leben zu früh entrissen worden.

Von den Turiner Professoren waren es hauptsächlich der Physiker Govi und der Physiologe Moleschott, mit denen Lieben häufiger in Berührung kam, mit ersterem nicht immer friedlich, da er ein unverbesserlicher Franzosenfreund war, Lieben jedoch unentwegt für die deutsche Sache eintrat. Es war die Zeit um 1870. Moleschotts Laboratorium war dem von Lieben benachbart. Als dieser in Heidelberg studierte, nahm jener, als Schriftsteller bereits rühmlich bekannt, daselbst »die Stellung eines wegen unzureichender Religiosität suspendierten Privatdozenten« ein und lebte in nichts weniger als glänzenden Verhältnissen. In Turin wurde nun die ältere Bekanntschaft in regem nachbarlichem, meist sich in deutscher Sprache vollziehendem Verkehre gerne erneuert. Es dürfte 1863 oder 1869 gewesen sein, als es Lieben vergönnt war, seinen verehrten Lehrer Bunsen bei sich zu sehen, welcher in Begleitung von Wöhler und Buff während einer Osterreise durch Italien nach Turin kam und sich dort kurze Zeit aufhielt.

Wie vorher von Palermo aus Sizilien und den südlichsten Teil der apenninischen Halbinsel, hat Lieben auch von Turin aus das übrige Italien wiederholt bereist, mit Vorliebe die berühmten Stätten altitalienischer Kunst Florenz, Rom und Neapel immer wieder aufgesucht und dort den ihm schon früher eigen gewesenen Kunstsinn weiter entwickelt und geläutert. Auch in diesem Abschnitte seines Lebens war es ihm vergönnt, eine Anzahl bedeutender Menschen kennen zu lernen und sich des fördernden Verkehrs mit ihnen

zu erfreuen, so in Florenz den kunsterfahrenen Franz v. Pulszky, nachmals Direktor des ungarischen Nationalmuseums in Budapest, den Physiologen Moritz Schiff und seinen Bruder Hugo, den Chemiker, von welchen der erstere vor längerer Zeit in Genf, der andere erst kürzlich in Florenz aus dem Leben geschieden ist, und die bekannte Schriftstellerin Malvida v. Meysenburg, an der er die sympathische Vereinigung von demokratischer Gesinnung mit vornehmem Wesen geschätzt hat. In Rom traten die kunstsinnige und geistreiche Donna Laura Minghetti, der Maler H. Ludwig, Adolf Stahr und Fanny Lewald in seinen näheren Gesichtskreis.

In Österreich war inzwischen der Horizont endlich etwas freier geworden, und da nun auch Lieben, insbesondere durch seine ausgezeichneten synthetischen Arbeiten, die Aufmerksamkeit weiter Fachkreise auf sich gezogen hatte, konnte und mußte ihm 1871 die Lehrkanzel für Chemie an der Prager Universität angeboten werden, als Friedrich Rochleder, der sie bis dahin inne hatte, nach Wien berufen worden war. Lieben hätte keinen Anlaß gehabt, Italien den Rücken zu kehren, wo man ihn vom Beginne seiner dortigen Tätigkeit ab gewürdigt und dementsprechend entgegenkommend behandelt hatte, wo er hochstehende Menschen verschiedener Sphären als Freunde gewonnen, zu anderen in angenehme Beziehungen getreten war, das ihm endlich in Natur und Kunst so vieles bot, was anderwärts in gleichem Grade zu finden, er nicht erwarten konnte. Noch dazu konnte ihn das »goldene Prag« mit seinen unaufhörlichen nationalen Kämpfen, die noch dazu von den Tschechen oft mit den Mitteln rohester Gewalt geführt wurden, mit seiner damals ultraquistischen Universität und deren vernachlässigten Instituten, darunter auch das chemische Laboratorium, nicht locken. Wenn er sich nichtsdestoweniger der österreichischen Unterrichtsverwaltung zur Verfügung stellte, so geschah dies vor allem, weil er nicht aufgehört hatte, sich als Deutsch-Österreicher zu fühlen, und seinem Vaterlande dienen wollte. Daneben mag ja auch der Wunsch mitgewirkt haben, seiner Familie, an der er immer hing, örtlich näher zu kommen.

Es ist nicht sicher, ob der Neubau des chemischen Universitätslaboratoriums bereits vor der Berufung Liebens beschlossen oder erst diesem zugestanden worden war. Gewiß ist, daß er nun zum dritten Male vor der Aufgabe stand, der Pflege der chemischen Wissenschaft eine nach Tunlichkeit zweckmäßige Stätte zu schaffen. Bis zur Fertigstellung des Neubaues, für welchen er in Gemeinschaft mit dem Architekten Stattler die Pläne ausarbeitete, mußte er sich mit den allernotwendigsten Adaptierungen im alten Institute behelfen. Der Bau wurde nach diesen Plänen erst nach dem Abgange Liebens aus

Prag unter seinem Nachfolger Linnemann aufgeführt. Dem Prager Zeitabschnitte verdankten eine anorganisch-chemische Studie [7.], eine Arbeit über Synthese von Alkoholen [16.] und eine andere über die Gärungscapronsäure [27.] ihre Entstehung. In dieselbe Zeit (1873) fiel die Weltausstellung in Wien, die dritte, welche Lieben bis dahin gesehen hatte. Als Mitglied der Ausstellungskommission wurde er mit der Abfassung des allgemeinen Berichtes über die chemische Industrie betraut.

In Prag war es nicht so schlimm, wie Lieben befürchtet hatte. Gerade die mannigfachen und unablässigen Anfeindungen, welchen dort die Deutschen und unter ihnen nicht am wenigsten die deutschakademischen Kreise ausgesetzt waren, hatten in- und außerhalb der Universität einen engen Zusammenschluß der deutschen Elemente zur Folge. Auch unter den Professoren ergab sich hieraus ein kollegiales Leben, wie es erfahrungsgemäß in gleicher Intimität auf dem Boden einer national nicht beunruhigten Großstadt nicht zu gedeihen vermag. Unter den Prager Kollegen hat sich Lieben am engsten an den uns kürzlich entrissenen, unvergleichlichen Ernst Mach und an den später nach Leipzig berufenen, als Gelehrten wie als Menschen gleich hochgeachteten Physiologen Hering angeschlossen, dessen besondere Verdienste um die Prager Universität und um die Festigung des kollegialen Verbandes ihrer Professoren er besonders hervorgehoben hat.

Mit Beginn des Sommersemesters 1875 übernahm Lieben, wiederum als Nachfolger Friedrich Rochleders, eine der beiden an der Wiener Universität bestehenden Lehrkanzeln für Chemie und gelangte damit an das Ende seiner Wanderungen. Beide Institute waren in einem erst 1872 fertig gestellten Bau untergebracht. Gegen das von Ferstel, dem Erbauer der gegenüberliegenden Votivkirche, herührende Haus ließ sich vom künstlerischen Standpunkt nichts einwenden, um so mehr aber von dem der Zweckmäßigkeit. Zudem sollte es nach der Absicht J. Redtenbachers, dessen altes Laboratorium in Räumen der Theresianischen Akademie auf der Favoritenstraße recht armselig eingerichtet gewesen war, ursprünglich nur der einen damals an der philosophischen Fakultät der Wiener Universität vorhandenen chemischen Lehrkanzel, eben der von ihm innegehabten, dienen. Als nach dem Ableben Redtenbachers noch eine zweite Professur für Chemie geschaffen wurde, mußten beide Laboratorien unter einem Dache Platz finden. Der demzufolge zu erwartende Raumangel machte sich zwar noch nicht unter den unmittelbaren Nachfolgern Redtenbachers, Franz v. Schneider und Rochleder geltend, von denen der eine fast ausschließlich für die chemische Ausbildung der Mediziner, der andere vorwiegend für

die der Pharmazeuten zu sorgen hatte, um so mehr aber, als bald nach dem Amtsantritte Liebens und dann nach der Ablösung Schneiders durch Ludwig v. Barth die Zahl der Berufs-Chemiker unter den Hörern der philosophischen Fakultät stark anstieg. Diese Schwierigkeiten wurden durch die Einrichtung eines neuen Schülerlaboratoriums an der medizinischen Fakultät unter Ernst Ludwig nicht vollständig und nur vorübergehend behoben, und sie haben sich im Laufe der Jahre bis heute immer mehr geltend gemacht, bis sich endlich, bald nach dem Rücktritte Liebens vom Lehramte, die österreichische Unterrichtsverwaltung zum Baue eines neuen geräumigen Hauses entschloß, welches gegenwärtig der inneren Einrichtung entgegengeht. Es ist zu hoffen, daß damit der Notstand im chemischen Unterrichte an der philosophischen Fakultät der Wiener Universität für absehbare Zeit beseitigt ist.

Wiewohl in Wien durch lehramtliche und anderweitige, nicht auf dem Gebiete eigener Forschung liegende Verpflichtungen erheblich stärker belastet als in seinen früheren Stellungen, hat Lieben daselbst dennoch seine wissenschaftliche Produktion nicht nur mit gewohnter Ausdauer und Gründlichkeit aufrechtzuhalten, sondern unter Heranziehung zahlreicher Schüler weit über den bis dahin möglichen Umfang auszudehnen vermocht. Es wurden die fundamentalen Arbeiten über die normalen primären Alkohole und ihre nächsten Abkömmlinge zum Abschluße gebracht [29.], eigentümliche labile, daher schwer zu bearbeitende Verbindungen der fetten Säuren mit Chlorcalcium kennen gelehrt [57.], die Kondensation der Aldehyde mit Einschluß der Aldolbildung in einer großen Zahl von Einzelfällen studiert [31.—36. und zahlreiche Schülerarbeiten], auf die so gewonnene breite und sichere experimentelle Grundlage Kondensationsregeln von allgemeinerer Geltung aufgebaut [38.], die Konstitution der Chelidonsäure restlos aufgeklärt und so ihre spätere Synthese durch Claisen ermöglicht [58., 61., 62.], genetische Beziehungen zwischen der Chelidon- und Mekonsäure mit Pyridin-Verbindungen aufgedeckt [59.. 60..], die Überführung von Aldehyden in Glykole durch alkoholisches Kali klar gelegt [37. und zahlreiche Schülerarbeiten], die sehr mannigfaltigen Veränderungen von Glykolen ungleicher Konstitution unter der Einwirkung verdünnter Säuren verfolgt und die hierbei zutage tretenden Gesetzmäßigkeiten festgestellt [39., 69. und zahlreiche Schülerarbeiten], die Beziehungen zwischen der Konstitution der Fettsäuren und der Löslichkeit ihrer Salze dargelegt [65. und zahlreiche Schülerarbeiten], endlich im Zusammenhang mit einer phytochemischen Arbeit [68.] die Bestimmung der Ameisensäure verbessert [64.] und die Reduktion der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur studiert [66., 67.]. Von den

etwa 370 Arbeiten, welche, abgesehen von seinen eigenen, aus den Lieben unterstehenden Laboratorien hervorgegangen und in ihrer überwiegenden Zahl von ihm angeregt und geleitet worden sind, entstammen 354 seinem Wiener Institute. Die Fülle von persönlicher Leistung, welche in alledem, sowie in den vielen Referaten für die Akademie der Wissenschaften liegt, muß um so höher veranschlagt werden, als Lieben seit längerer Zeit gegen ein unheilbares Leiden anzukämpfen hatte, welches wiederholte chirurgische Eingriffe notwendig machte, von ihm jedoch mit staunenswerter Beberrschung und Widerstandsfähigkeit ertragen wurde.

Während es Lieben vergönnt war, durch 61 Semester seinem Wiener Laboratorium vorzustehen, vollzog sich in der Leitung des in demselben Hause befindlichen I. Chemischen Universitätslaboratoriums ein verhältnismäßig häufiger Wechsel. Franz v. Schneider vertauschte bald nach dem Antritte Liebens das Lehramt mit einer verantwortungsvollen Stellung im Ministerium des Innern. Sein Nachfolger war vom Wintersemester 1876 an der insbesondere durch seine Arbeiten über Benzolabkömmlinge bekannt gewordene Ludwig v. Barth, welcher 1890 im besten Mannesalter aus dem Leben schied. Barth war ein Schüler von Hlasiwetz aus dessen Innsbrucker, wie Hugo Weidel, Barths Nachfolger, aus der Wiener Zeit. Auch Weidel war es nicht beschieden, länger als 9 Jahre Liebens Nachbar zu bleiben. Zwischen Lieben und dem nur 3 Jahre jüngeren Barth hat sich, so verschieden sie in ihrer Eigenart waren, bald ein enges Freundschaftsverhältnis entwickelt. Offenbar fand der Riese Barth mit dem überaus weichen, kindlichen Gemüt, dem leicht erregbaren, mitunter jäh aufflammenden Temperament und seiner typischen tirolerischen Bodenständigkeit und Urwüchsigkeit in dem weltgewandten und weit herumgekommenen, sich stets beherrschenden und immer überlegten Lieben eine willkommene Ergänzung und auch umgekehrt. Dieser, äußerlich betrachtet, immerhin ungewöhnlich anmutende Freundesbund erschien indes auch durch mancherlei Be- rührungspunkte tief begründet. Glichen sich doch beide, jeder in seiner Art, durch ihr idealen Zielen zugewendetes Streben, ihre unentwegte Pflicht- und Überzeugungstreue, ihre strenge Wahrheitsliebe, ihre freiheitliche Gesinnung, ihr wohlwollendes Wesen, ihre Arbeitsfreude und Arbeitsfähigkeit, endlich den Sinn für das Schöne in Natur und Kunst. So verschieden wie die Persönlichkeiten selbst und doch sich in gewisser Hinsicht ergänzend waren die von den Freunden bevorzugten Arbeitsgebiete und Arbeitsmethoden. Lieben, dem Aliphatischen, stand Barth, der Aromatiker, gegenüber und gleichzeitig zur Seite. Ging jener den gewaltsamen Reaktionen gerne aus dem

Wege, so wurde dieser zum Virtuosen der Kalischmelze. Das schöne Verhältnis zwischen Lieben und Barth wurde nie durch einen Mißton gestört.

Im weiteren Kreise seiner Wiener Kollegen erwarb sich Lieben ungeteilte und rückhaltlose Achtung, vielfach Sympathie und Freundschaft. Zu einer dominierenden Stellung im Kollegium ist er allerdings nicht gelangt. Er hat eine solche auch nie angestrebt. An seiner durch selbständige objektive Erwägung gewonnenen Überzeugung festhaltend, so lange er nicht durch triftige und sachliche Gründe eines Besseren belehrt wurde, widerstrebt es ihm, die Meinung anderer beugen oder sich durch Anwendung fragwürdiger Mittel zum bestimmenden Mitgliede oder gar Haupte einer gewichtigen Partei machen zu wollen.

Lieben hat im Auftrage der Akademie der Wissenschaften in Wien, der er seit 1870 als korrespondierendes, seit 1879 als wirkliches Mitglied angehörte, an den Besprechungen in München über die Vereinigung der deutschen Akademien, dann in Wiesbaden über die internationale Assoziation der Akademien, 1901 in Paris an der Feier der 50-jährigen wissenschaftlichen Tätigkeit Berthelots teilgenommen. 1892 hat er sich an den Verhandlungen des Genfer Nomenklatur-Kongresses beteiligt.

Der Tod hat Lieben, der immer den Gedanken vertreten hat, daß auf dem Gebiete des geistigen Fortschrittes die Nationen durch keinerlei Schranken getrennt sein sollten, vor der herben Enttäuschung bewahrt, zu sehen, wie der schrecklichste aller Kriege neben vielem anderen auch das bereits angebahnte und vermeintlich schon weit gediehene Werk der Einigung in der Wissenschaftspflege anscheinend für geraume Zeit gestört hat.

Auch während der Prager und Wiener Zeit hat Lieben, soweit dies die berufliche Tätigkeit und später sein Gesundheitszustand gestatteten, die liebgewordene Gewohnheit des Reisens beibehalten. So lernte er außer Frankreich und Italien, wo er so gut wie zu Hause war, sowie England in Gesellschaft seines jüngeren Bruders und Hlasiwetz' Norwegen und Schweden, in Begleitung seines Freundes und Vetters Rudolf Auspitz, mit dem er während seines ersten Pariser Aufenthaltes gemeinsam gewohnt hatte, Athen und Konstantinopel kennen. Gerne und wiederholt suchte er die Schweiz, Tirol und das Salzkammergut auf, wo er gelegentlich dem Bergsporte huldigte. Dem Jagdwesen ist Lieben allerdings fern geblieben, trotz seines engen Umganges mit Barth, der ein gewaltiger Jäger war. Die Jagd ist eben trotz ihrer schönen Seiten etwas Gewalttägliches, und dieses war dem Wesen Liebens durchaus fremd.

Erst im 51. Lebensjahre hat sich Lieben entschlossen, einen eigenen Hausstand zu gründen. Seine in jeder Beziehung glückliche Wahl fiel auf die Baronin Mathilde v. Schey aus Wien, deren Herzensgüte und ungewöhnlich einnehmendes Wesen allen Besuchern des gastlichen Liebenschen Hauses in angenehmster Erinnerung geblieben ist. Dieser vorbildlichen Ehe entstammen zwei Söhne, von welchen der ältere sich der Chemie zugewendet hat. Als Lieben viele Jahre vor seinem Hinscheiden von dem bereits erwähnten unheilbaren Leiden befallen wurde, welches ihn wiederholt hart an den Rand des Grabes brachte, war es neben seiner eigenen kräftigen Konstitution und der Kunst der Ärzte nicht zum mindesten die aufopfernde Pflege seiner treuen Gattin, der er die Rettung und die Verlängerung seines Lebens verdankte.

Dem alten Leiden gesellte sich mit zunehmendem Alter die unausbleibliche Arteriosklerose mit ihren Folgen in sich stetig steigender Intensität zu. So sah sich Lieben kurz vor Beendigung seines 70. Lebensjahres mit dem Ende des Sommersemesters 1906 genötigt, aus dem seit Palermo durch 41 Jahre gewissenhaft geführten Lehramte zu scheiden und gleichzeitig der durch 48 Jahre so emsig und erfolgreich geübten Forschertätigkeit zu entsagen.

Noch acht Jahre war es ihm vergönnt, im Kreise der Seinen, oft umgeben von immer noch gern gesehenen Gästen, geistig frisch und körperlich nicht sichtbar verfallen, seine Leiden geduldig und heiter ertragend, sich des Lebens zu erfreuen. Nachdem er im Frühjahr 1914 einen neuerlichen akuten Anfall seiner Krankheit scheinbar glücklich überstanden hatte, wurde er gegen den Sommer immer hinfälliger, bis endlich, einen Tag, nachdem er noch eine größere Zahl von Gästen bei sich gesehen hatte, das müde Herz versagte.

Um den Zusammenhang der Lebenserzählung nicht zu stören, ist in Vorstehendem die wissenschaftliche Tätigkeit Liebens wiederholt bloß gestreift, jedoch nicht eingehender gewürdigt worden. Dem einem Forscher von der Bedeutung Liebens gewidmeten Nachrufe würde jedoch das Wesentlichste fehlen, wenn in demselben die Arbeit, die den wesentlichsten Inhalt seines Lebens darstellt, ihrem bleibenden Werte, ihrer Eigenart und ihrem Umfange nach unbesprochen bliebe. Der Verfasser vorliegenden Nekrologs hat bereits vor zehn Jahren versucht, die Arbeiten Liebens in übersichtlicher Darstellung vorzuführen und zu werten. Er fühlt sich außerstande, es heute in Nachstehendem anders zu tun als damals, möchte sich jedoch, soweit der Stoff und der Zweck der Darstellung dies gestattet, etwas kürzer fassen.

Mit dem Namen des Chemikers Lieben verknüpft sich für den Sachkundigen die Vorstellung eines unermüdlichen und scharfsinnigen Forschers, dessen ernste, ebenso exakte und planmäßige, wie gründliche und beharrliche Arbeit den Besitzstand der Wissenschaft sehr wesentlich und dauernd gemehrt hat.

Die meisten seiner hervorragenden Leistungen bewegen sich auf dem Gebiete der organischen Chemie und vollzogen sich, seit sie erstanden und so beispiellos rasch zur Herrschaft gelangt ist, im Zeichen der auch heute noch — in entwickelterer Form — sich bewährenden Kekuléschen Theorie der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und der Atomverkettung. Der bleibende Wert von Liebens Gesamtarbeit ist jedoch von dieser wie von jeder anderen Theorie, welche die Zukunft noch bringen mag, unabhängig. Er beruht auf der Auffindung einer Fülle neuer, einwandfrei ermittelter Tatsachen, welche sich zum Teil bereits in seiner Hand zur induktiven Ableitung wirklicher Gesetzmäßigkeiten umfassenderer Geltung verwertbar erwiesen haben, zum Teil, durch künftige Forschung Anderer ergänzt, einer derartigen Verwertung bestimmt entgegengehen.

Daß Lieben trotz der Theorie, welcher er folgt, und welche — folgend — er stützt, nach Art des richtigen, vom Ernste seines hohen Berufes durchdrungenen Naturforschers sorgsam bemüht ist, auf dem sicheren Boden der Erfahrung zu verbleiben, ergibt sich, selbst wo er es nicht besonders hervorhebt, aus seiner ganzen Arbeitsweise. Da wird jede zur gegebenen Zeit in den Grenzen des Erkennbaren liegende Möglichkeit genauestens erwogen und berücksichtigt, jeder einigermaßen wichtige Versuch durch alle erreichbare Vorsicht sichergestellt, wo immer es möglich ist, werden die Schlüsse und Beweismittel durch Heranziehung mehrerer unabhängiger Argumente auf ihre Richtigkeit geprüft und wird endlich als sicher ermittelt nur das hingestellt, was unter Anwendung schonungsloser Selbstkritik die schärfsten Proben bestanden hat. Und wenn ihm trotz alledem einmal ein menschliches Versehen unterlaufen ist, so kann man fast sicher sein, daß er selbst es bald bemerkt und richtigstellt. Es dürfte kaum ein Fall stichhaltiger Berichtigung Liebenscher Beobachtung durch einen Anderen aufzufinden sein. Zum letzten Worte entschließt sich Lieben nur dann, wenn er seiner Sache vollkommen sicher ist. Da konnte es leicht geschehen, daß dieses Wort von Anderen vorweg genommen wurde, die sich die gleiche Zurückhaltung aufzuerlegen nicht gesonnen waren.

Antrieb und Ziele für seine Forschungsarbeit hat Lieben niemals außerhalb der reinen Wissenschaft gesucht. Es genügte ihm vollkommen, ohne jeden Nebenzweck das Seine zur Mehrung und Vertiefung der

Naturerkenntnis beizutragen. Aber wir wissen ja, früher oder später setzt sich jede wirklich wissenschaftliche Tat auch ohne weiteres Zutun ihres Urhebers — oft durch eine lange Kette von Zwischengliedern — in Alltagsnutzen um. An manchem, was Lieben hervorgebracht, ließe sich diese allgemeine Erfahrung ohne weiteres als zutreffend erweisen. So sind, um nur zwei Fälle hervorzuheben, seine Beobachtungen über die Chlorierungsprodukte des Alkohols nichts weniger als belanglos für die Erzeugung des Chloralhydrats, und seine umfassenden Studien über die Bildung des Jodoforms haben dessen fabrikmäßige Gewinnung, therapeutische Verwertung und medizinisch-diagnostische Bedeutung angebahnt.

Neben enger begrenzten Untersuchungen, wie sie jedem experimentierenden Forscher durch die Laboratoriumstätigkeit aufgedrängt werden, welche er teils aus Gewissenhaftigkeit aufnahm, teils weil er — wie der Erfolg wiederholt gezeigt hat, mit Recht — erwartete, daß sie in ihrer Verfolgung zu Untersuchungen allgemeineren Charakters führen könnten, hat Lieben sein Interesse von vornherein mit Vorliebe der Bearbeitung umfassenderer Fragen zugewendet. So schon in seinen Erstlingsarbeiten der Störung des Zustandes der Übersättigung von Lösungen, der Feststellung der Unabhängigkeit der Homogenität der Lösungen von der Schwerkraft und den Druckdifferenzen in ihren verschiedenen Schichten, der Erscheinung der abnormen Dampfdichten, einige Jahre später dem Aufbau der Alkohole und ihrer nächsten Abkömmlinge aus einfacheren Stoffen, der Ausarbeitung allgemein anwendbarer Methoden zur grundlegenden Synthese der normalen aliphatischen Verbindungen, den für die Entwicklung der Chemie so bedeutsamen Isomeriefragen, dem Studium der gesetzmäßigen Änderung der physikalischen Konstanten innerhalb der homologen Reihen, der genaueren Umgrenzung des Begriffes der Homologie, der Herausarbeitung sicher fundierter, für die meisten Aldehyde gültiger Kondensationsregeln, der Konstitution der Pyridin-abkömmlinge, den Gesetzen der Anhydrisierung der Glykole, den hierbei und bei vielen anderen Reaktionen bemerkbaren Umlagerungen, der Reduktion der Kohlensäure im Hinblick auf deren Assimilation durch die grüne Pflanze.

Geradezu charakteristisch für Lieben ist die zähe Ausdauer, welche er bei der Verfolgung des jeweils gesteckten Ziels an den Tag legt. Kein Aufwand an Mühe und Zeit ist ihm zu groß, wenn er ihn nur der Lösung der bearbeiteten Frage näher bringt; keine experimentelle Schwierigkeit schreckt ihn ab, und mancher verwirrenden »Umlagerung« ist er durch ausdauerndste und scharfsinnigste Gedankenarbeit doch endlich beigekommen.

Der namentlich gegen deutsche Gelehrte oft nicht mit Unrecht erhobene Vorwurf der Vernachlässigung der Form der Darstellung trifft Lieben nicht. Er hat immer dem Grundsätze gehuldigt, daß man nicht bloß gut arbeiten, sondern auch gut schreiben müsse. Und er schreibt in der Tat ganz ausgezeichnet. Selbst den sprödesten Stoff weiß er in übersichtlicher und streng logischer Anordnung klar, gut gegliedert und ungesucht gefällig, daher auch künstlerisch zu geben.

Hierin kommt nicht bloß jene penible Gewissenhaftigkeit zum Ausdruck, welche Liebens ganzes Wesen durchzieht und auch die geringfügigste seiner Handlungen beherrscht, sondern unverkennbar auch eine besondere Veranlagung, welche ihm eine minderwertige Form der Darstellung um so weniger gestattet, als durch eine sorgfältige und gut geleitete Erziehung und durch die Möglichkeit, vollständig in den Geist dreier fremder Sprachen einzudringen, sein Sprachgefühl in besonderer Weise verfeinert worden ist.

Frei von jeder Eigenliebe hat Lieben hervorragende Leistungen Anderer stets neid- und rückhaltslos anerkannt, selbst wenn sie danach angetan schienen, sein eigenes Verdienst zu schmälern. Meist zeigte er sich geneigt, die Arbeit seiner Fachgenossen nach einem weniger strengen Maße zu beurteilen, als die eigenen. Nur durfte im wissenschaftlichen Wettbewerbe sein Rechtsgefühl nicht verletzt werden. Sonst völlig inoffensiv, vermochte er in einem derartigen Falle der Abwehr Worte schneidendster Schärfe zu finden.

Lieben, der sich mit Erfolg bereits von seinem 18. Lebensjahr an in selbständiger Arbeit versucht hat, hat sein großes wissenschaftliches Ansehen begründet und befestigt durch jenen weitausholenden Komplex von systematischen Untersuchungen, welche, vornehmlich der Synthese und der Konstitutionsbestimmung von Alkoholen $C_nH_{2n+1}OH$ bis zur 7. Kohlenstoffreihe gewidmet, naturgemäß auf das Nachbargebiet der Säuren, Aldehyde, Ester, Kohlenwasserstoffe und der Halogenabkömmlinge der letzteren übergegriffen haben.

Welche Lücken diese zwischen 1862 und 1877 fallenden Arbeiten in dem damals vorhandenen Tatsachenmaterial auszufüllen hatten und wie weit ihre Ergebnisse geeignet waren, auf die theoretischen Ansichten in der organischen Chemie Einfluß zu nehmen, zeigt die Einleitung zur Abhandlung von Lieben und Rossi »Über normalen Butylalkohol«¹⁾), auf welche bezüglich der Einzelheiten verwiesen werden muß. Es dürfte genügen, hier hervorzuheben, daß man bis zur

¹⁾ A. 158, 137 [1871].

Synthese des sekundären Butylalkohols aus dem Äthylchloräther, $C_2H_3Cl(C_2H_5)_2O.C_2H_5$, [11., 12.] durch Lieben [13., 14., 15.] von den oberhalb des Äthylalkohols liegenden Gliedern der Alkoholreihe $C_nH_{2n+1}OH$ nur unvollständige und unsichere Kenntnis batte, und daß man sich von theoretischen Gesichtspunkten aus unklare und widersprechende Vorstellungen über die Zusammenhänge und Isomerien innerhalb dieser Reihe und der unmittelbar derivierenden Reihen mache. Selbst Kekulé (1865) bielt, seine eigene Theorie in diesem Falle mißverstehend, außer den damals schon bekannten zwei Propylalkoholen noch einen dritten für möglich. Von Butylalkoholen kannte man den 1852 von Wurtz im Fuselöl aufgefundenen (uns als Isobutylalkohol geläufig), den man fälschlich als homolog mit dem primären Propylalkohol ansah, das »Butylenhydrat« von de Luynes (1863) aus Erythrit, dessen Konstitution noch nicht erkannt war, den von Schöyen aus einfach gechlortem Diäthyl gewonnenen Alkohol (1864) unbekannter Konstitution und endlich Butlerows tertiären Butylalkohol (1864). Noch viel weniger wußte man von den Amyl-, Hexyl- und höheren Alkoholen. Wenn Kolbe vom Boden seiner Theorie aus nicht weniger wie 15 isomere Pentane voraussagen zu sollen glaubte, mußte er eine noch viel größere Zahl von isomeren Amylalkoholen usw. für möglich halten. Der zu jener Zeit aktuelle Streit zwischen der Kekuléschen und der Kolbeschen Auffassung der Konstitution der Kohlenstoffverbindungen spielte sich somit auf dem schwankenden Boden einer unvollkommenen Erfahrung ab. Schon Liebens Entdeckung des sekundären Butylalkohols, dessen Konstitution unabhängig von seiner Entstehung aus Dichloräther durch das Studium seiner Umsetzungen festgestellt wurde, wirkte aufklärend. Die von Wurtz für nötig erachtete und bereits von Kolbe angefochtene Aufstellung einer besonderen Klasse von Alkoholen, der Olefinhydrate, erwies sich nun als ungerechtfertigt. Denn Liebens sekundärer Butylalkohol zeigte sich als identisch mit dem »Butylenhydrat« aus dem Erythrit. Gleichzeitig wurde durch die Klarstellung der Konstitution dieses Butylalkohols, sowie die des von Lieben aus dem diäthilierten Äther an Stelle des erwarteten Methyl-butyl-carbinols erhaltenen Äthyl-propyl-carbinols [16.] der Begriff der sekundären Alkohole und der normalen Kohlenstoffverbindungen präzisiert. Gelgentlich der Synthese der beiden Alkohole aus dem Dichloräther hat Lieben gezeigt, daß bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf den gechlorten Äther, dann von Jodwasserstoff auf den einfach und den zweifach äthylierten Äther, ferner von Silberacetat auf die aus der Jodwasserstoff-Einwirkung hervorgehenden Jodide Komplikationen eintreten, welche diese Entstehungsweise der Alkohole zu einer schwer überblickbaren und so-

mit für Konstitutionsbestimmungen in diesem Gebiet unzweckmäßigen machen. Das von Lieben entdeckte Äthyl-propyl-carbinjodid erwies sich als identisch mit dem Hexyljodid aus Mannit (Wanklyn und Erlenmeyer, 1861).

Die Auffindung des sekundären Butylalkohols und die folgerichtige Anwendung der Kekuléschen Theorie ließen Lieben noch einen vierten Butylalkohol, den normalen primären, voraussehen. Er suchte nun einen sicheren, von störenden Umsetzungen und Umlagerungen freien Weg zur Synthese dieser Substanz und ihrer wahren Homologen aufzufinden. Vage Andeutungen für die Existenz von Gliedern dieser Reihe waren schon vorhanden. So konnten ihr der Alkohol aus dem oben erwähnten Monochloridiäthyl von Schöyen und die von Pelouze, sowie von Schorlemmer aus einigen einfach gechlorten Paraffinen gewonnenen Alkohole angehören. Aber es war dies keineswegs erwiesen. Lieben gelangte zum Ziele durch die Umwandlungsfolge: *n*-Fettsäure → Aldehyd → Alkohol → Jodid → Nitrit → *n*-Säure usw.

Die einzelnen, hier in Betracht kommenden Reaktionen waren nicht neu. Liebens Verdienst bestand in ihrer Zusammenfassung zu einer synthetischen Methode von unabsehbar weitgehender Anwendbarkeit, dem Nachweis, daß diese durch keinerlei störende Atomverschiebungen in ihrer Brauchbarkeit beeinträchtigt wird, und endlich darin, daß er sich durch entgegenstehende Erfahrungen Anderer von seinem Vorhaben nicht abschrecken ließ.

Er sagt hierüber [19.]: »Schon 1851 hat Williamson gelegentlich der Entdeckung der gemischten Acetone die Vermutung aufgestellt, daß sich die Aldehyde wie die Acetone darstellen lassen dürften, indem man ein ameisen-saures Salz, gemengt mit dem Salz einer fetten Säure, der Destillation unterwirft. 1856 stellten unabhängig von einander einerseits Piria in der aromatischen, andererseits Ritter unter Limprichts Leitung in der fetten Reihe auf diese Weise Aldehyde dar. Wurtz und Friedel zeigten 1862, daß sich die Aldehyde durch nascierenden Wasserstoff in Alkohole verwandeln lassen. Die beiden Reaktionen kombinierend, mußte man von den Säuren zu den Alkoholen gleichen Kohlenstoffgehaltes gelangen, und damit war eine alte, lang angestrebte Aufgabe in der Wissenschaft gelöst. Wurtz (1864) hat sich dieses Verfahrens bedient, um Valeriansäure in Valeral und dieses in Amylalkohol überzuführen, und einer von uns (Rossi, 1865) hat lediglich, um die chemische Natur der aus Cyanamyl dargestellten Capronsäure festzustellen, dieselbe in Capronaldehyd und Alkohol umgewandelt. Merkwürdigweise wurde jedoch der offen daliegende Weg zur Synthese der Alkohole bis 1867 sonst nicht betreten. Vielleicht wurden Versuche angestellt, die kein günstiges Resultat ergeben hatten. In der Tat war selbst die Gewinnung des Propionaldehyds aus Propionsäure durch die angeführten Ritterschen Versuche nicht sicher festgestellt, und Limpricht schließt seine Abhandlung

mit der Bemerkung, daß diese Methode zur Darstellung der Aldehyde wegen der gleichzeitig reichlich auftretenden brenzlichen Produkte wohl selten vorteilhaft sein dürfte. Die Allgemeinheit und praktische Anwendbarkeit der Methode schien aber vollends widerlegt, als Siersch 1867 durch in ziemlich großem Maßstab ausgeführte Versuche den Nachweis lieferte, daß durch trockne Destillation eines Gemenges von propionsaurem und ameisensaurem Kalk kein Propionaldehyd erhalten wird. Wir hatten eine leise Ahnung von der Ursache des Mißlingens dieser Versuche und glaubten daher nicht, den Schluß daraus ziehen zu müssen, daß die Methode unbrauchbar sei. Immerhin aber, selbst wenn es gelang, aus den Säuren die Aldehyde und Alkohole darzustellen, blieb noch die wichtige Frage zu entscheiden, ob im Laufe dieser Reaktionen keine Umlagerung der Atome eintritt, ob also, von normalen Säuren ausgehend, die entsprechenden normalen primären Alkohole, oder ob isomere erhalten werden. Daran knüpfte sich natürlich noch die zweite Frage, ob die bisher als normal betrachteten fetten Säuren wirklich alle derselben homologen Reihe angehören, oder ob einzelne von ihnen Glieder parallel laufender, isomerer Reihen sind.♦

Lieben hat, zum Teil in Gemeinschaft mit seinen Schülern, die einwandfreie Anwendbarkeit seines Verfahrens bis zur sechsten Kohlenstoffreihe erprobt [17.—28.] und hierbei auch die Konstitution der in Betracht kommenden Fettsäuren, einschließlich der Heptansäure, sichergestellt. Krafft vermochte bekanntlich in der Folge mittels der gleichen, nur wenig geänderten Methode bis zum normalen primären Octadecylalkohol vorzudringen, wobei er allerdings, weil von den natürlichen *n*-Säuren ausgehend, die Nitrostufe überspringen durfte.

Im Gegensatze zu den synthetischen Versuchen, welche vom Bichloräther ihren Ausgang nahmen, verliefen jene zwölf Arbeiten Liebens und seiner Mitarbeiter (1869—1877 [17.—28.]), welche sich mit der Synthese der normalen primären Alkohole $C_nH_{2n+1}\cdot OH$ und ihrer Abkömmlinge, besonders auch der normalen Säuren $C_nH_{2n}O_2$, befaßten — wie schon angedeutet —, fast programmäßig. Nach ihrer Beendigung lag von der Ameisensäure, die ja aus den Elementen erhältlich ist, bis zur Önanthysäure eine geschlossene synthetische Reihe aller zwischenliegenden normalen Verbindungen (Alkyljodide, Nitrile, Säuren, Aldehyde) nebst zahlreichen Abkömmlingen vor. Der *n-pr*-Butyl- und -Amylalkohol und die *n*-Valeriansäure waren nun zum ersten Male dargestellt, die Gärungscapronsäure mit der synthetisch gewonnenen gleich, somit normal befunden worden. Es konnte festgestellt werden, daß alle untersuchten normalen Verbindungen — Alkohole, Äther, Amine, Säuren, Aldehyde usw. — höhere Siedepunkte und höhere Dichten aufweisen als ihre Isomeren.

So wurde ein mächtiger Pfeiler von sicherer Tragfähigkeit im Bau der organischen Chemie aufgerichtet.

Im Verlaufe der ganzen, so ausgedehnten Reihe von Versuchen war bloß eine einzige von Lieben im Vereine mit Paternò (1872 [26.]) vorgenommene Richtigstellung notwendig geworden. Nach den vorangegangenen Erfahrungen über die Darstellung von Butyr- und Valeraldehyd glaubten Lieben und Rossi das erste Glied der Aldehydreihe $C_nH_{2n}O$ durch Destillation von ameisensaurem Calcium darstellen und seine Bildung unter Umgebung der in diesem Falle schwierigen Reingewinnung durch den Effekt der an dem Rohdestillate vorgenommenen Hydrierung nachweisen zu können. In der Tat wurde so Methylalkohol gewonnen und hieraus auf die Entstehung von Formaldehyd geschlossen (1871 [20.]). Dies war, wie zwei Jahre später Lieben und Paternò [26.] zeigten, unrichtig. Das der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff unterworffene Produkt enthielt bereits den Methylalkohol vor der Reduktion und vielleicht keinen Formaldehyd. Dieser mag wohl entstanden, aber sofort durch dem Formiat entstammenden Wasserstoff reduziert worden sein. Was hier ausnahmsweise beobachtet wurde, erwies sich später nach den (extrapolierten) Beobachtungen Paglianis¹⁾ insofern als Regel, als bei der Reaktion von Piria immer neben dem als Hauptprodukt auftretenden Aldehyd und neben andern Produkten (Ketonen usw.) in allerdings geringer Menge der zugeordnete Alkohol entsteht. Das Exptionelle im Verhalten der Ameisensäure besteht somit bloß darin, daß bei der Destillation des Formiats der größte Teil, vielleicht sogar der ganze entstehende Aldehyd in den Alkohol übergeführt wird.

Aus den soeben besprochenen Arbeiten über die normalen Alkohole ging die Anregung zu einer eingehenderen Untersuchung der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ auch nach andern Richtungen hervor, welche Lieben teils persönlich durchführte, teils jüngeren Chemikern übertrug und dann in ihren allgemeinen Ergebnissen zusammenfaßte.

Abgesehen von dem eingehenderen Studium der normalen Valeriansäure, dem Vergleiche der normalen Capronsäure mit der gewöhnlichen und der Untersuchung der Gärungscapronsäure sowie Barones Untersuchung des gärungsbuttersauren Calciums²⁾ und G. B. Grillores Arbeit über die rohe Gärungsbuttersäure³⁾, welche integrierende Bestandteile der synthetischen Versuchsreihe bildeten, wäre hier zunächst Liebens Entdeckung der Verbindungen der fetten Säuren mit Chlorecalcium zu nennen (1880 [57.]). Es sind dies wenig beständige, krystallisierte Stoffe, von welchen die der normalen Buttersäure zugehörigen eingehender untersucht wurden, trotz der erheblichen ex-

¹⁾ B. 10, 2055 [1877].

²⁾ B. 4, 758 [1871].

³⁾ A. 165, 132 [1873].

perimentellen Schwierigkeiten, welche sie infolge ihrer großen Hygroskopizität und Zersetzlichkeit darboten. Die Verbindung $\text{CaCl}_2 + 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ entsteht durch Zusatz von wenig Wasser zu einer gesättigten Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure, $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ unter Weggang von Buttersäure und Chlorwasserstoff bei Verdunstung derselben Lösung im Vakuum und $\text{CaCl}_2 + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ durch langandauerndes Trocknen der erstgenannten Verbindung über Schwefelsäure.

Liebens »Bemerkungen über die Konstitution der fetten Säuren und die Löslichkeit ihrer Salze« (1894 [65.]) stützen sich auf zahlreiche, von einer Anzahl seiner Schüler systematisch durchgeführte Löslichkeitsbestimmungen der Silber-, Calcium- und Bariumsalze einer großen Zahl von normalen und anders konstituierten Fettsäuren. Wirklich homolog sind bloß die normalen Säuren oberhalb der Essigsäure. Diese und die Ameisensäure sind es weder unter einander noch in Bezug auf die höherstehenden Glieder der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$. Jene nicht, weil ihr Carboxyl nicht mit CH_2 , sondern mit CH_3 , diese nicht, weil ihr Carboxyl überhaupt nicht mit C in Verbindung steht. Die Fettsäuren mit verzweigten Kohlenstoffketten bilden überhaupt nicht im strengeren Sinne homologe Reihen. Diese durch die Theorie gegebene Betrachtungsweise findet wie in anderen Eigenschaften der Säuren so auch in den eingehend diskutierten und durch Kurven veranschaulichten Löslichkeitsverhältnissen der fettsauren Salze ihre experimentelle Rechtfertigung. Man findet eine annähernd gleiche graduelle Änderung bei gleichen Temperaturen einerseits und andererseits einen annähernd gleichen Gang der Abhängigkeit von der Temperatur in der Löslichkeit der Salze je eines Metalles nur von der Propionsäure bis zur Önanthylsäure. Die Calcium- und Bariumsalze namentlich der Ameisensäure, aber auch der Essigsäure fallen aus der Reihe. Die untersuchten Salze der Säuren mit einer Seitenkette lassen in ihrer Löslichkeit überhaupt keine einfache Regelmäßigkeit wahrnehmen.

Diese Feststellungen leiten zurück zu einer Notiz Liebens über die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und den Siedepunkten (1870 [6.]). Auch hier engt er den Begriff der Homologie ein, indem er ihn ausschließlich auf die normalen Verbindungen gleichen chemischen Charakters anwendbar findet. Als H. Kopp sein bekanntes Gesetz der Siedepunktsregelmäßigkeit in homologen Reihen aufstellte, waren solche in Liebens Sinne nicht bekannt, und seit die normalen Reihen der aliphatischen Verbindungen über die Dicarbonide hinaus haben verlängert werden können, erweist sich das Kopp'sche Gesetz als unzutreffend.

Der Dichloräther, von dem ausgehend das Methyl-äthyl- und Methyl-butyl-carbinol gewonnen wurden¹⁾, war von Lieben selbst 1859 im Wurtzschen Laboratorium entdeckt [45.] und als isomer mit dem von ihm 1858 [43.] durch Behandlung von gekühltem Acetaldehyd mit Chlorwasserstoffgas gewonnenen Äthylidenoxychlorid ($\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2 \cdot \text{O}^2$) und mit dem von d'Arcet aus rohem Äthylen und Chlor erhaltenen, einigermaßen problematischen Chlorätheral erkannt worden³⁾.

Da Lieben zunächst annahm, daß die Verbindung nach $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_2\text{O}$ konstituiert sei, bezeichnete er sie als Monochloräther, d. h. als den monochloriertes Äthyl enthaltenden Äther. Dementsprechend formulierte er die 1862 [11.] in Gemeinschaft mit A. Bauer mittels Zinkmethyl und Zinkäthyl gewonnenen Abkömmlinge der Substanz als $\text{C}_2\text{H}_4\text{R.O.C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ und $(\text{C}_2\text{H}_4\text{R})_2\text{O}$ und 1864 [12.] die durch Einwirkung von Natriumäthylat beziehentlich Zinkäthyl und dann Natriumäthylat erhaltenen Produkte als $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{O.C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)]_2\text{O}$ und $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O.C}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)$. Erst 1866 [13.] erkannte er das Vorhandensein einer intakten Äthylgruppe im gechlorten Äther, somit die unsymmetrische Verteilung des Chlors zwischen den beiden an O gebundenen Resten, nannte die sich als $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O.C}_2\text{H}_5$ darstellende Verbindung nun Bichloräther und änderte die Formeln ihrer oben angeführten Umwandlungsprodukte entsprechend ab. Für die Richtigkeit seiner neuen Auffassung brachte Lieben 1868 [14.] in einer ausführlichen Abhandlung neue Beweise bei. 1869 [15.] glaubte er, vorläufig mit Rücksicht auf die Entstehung von sekundärem Butyljodid und sekundärem Butylchlorid

¹⁾ s. S. 862.

²⁾ Die Verbindung wurde von Lieben als Äthylidenoxychlorid bezeichnet, um anzudeuten, daß das ihr zugrunde liegende Radikal C_nH_{2n} verschieden ist vom Äthylenradikal. Später (1860 [29.]) hat er noch entschiedener auf die Notwendigkeit der Unterscheidung der Äthyliden- von den isomeren Äthylenverbindungen hingewiesen, gegen Geuther und Cartmell (A. 112, 116) das Vorhandensein des Äthylidenradikals im Acetaldehyd vertreten und die Reihen beider Arten von isomeren Verbindungen entsprechend den damals zur Verfügung stehenden Kenntnissen zusammengestellt. Ergänzend sei noch bemerkt, daß — wie Henriot erst sehr viel später (A. ch. [5] 25, 220) gefunden hat — das Äthylidenoxychlorür sekundär als Anhydrid des »salzsauren Aldehyds« $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{OH}$ auftritt, welcher primär durch Addition von Aldehyd und Chlorwasserstoff in der Kälte entsteht.

³⁾ Der in Beilsteins Handbuch (3. Aufl., 1, 295) unter 1.2-Dichloräther vorkommende Hinweis auf Malaguti (A. 32, 15) ist unrichtig. Dieser hat nicht $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$, sondern $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}$, Tetrachloräther, in der Hand gehabt.

und das völlige Ausbleiben der Bildung von normal-primärem Butyljodid bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Äthylchloräther für diesen nur die Formel $\text{CH}_3\cdot\text{CAeCl}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ zulassen, hingegen die Formeln $\text{CH Ae Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH Ae}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{CH}_2\text{Ae}\cdot\text{CH Cl}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ausschließen, sobin dem Bichloräther die durch $\text{CH}_3\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ausgedrückte Konstitution zusprechen zu müssen, ohne sich jedoch zu verhehlen, daß dieser Schluß infolge des verwickelten Verlaufes der Einwirkung des Jodwasserstoffs auf den Äthylchloräther mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sei.

In der nächsten Zeit hat Lieben die Versuche zur Bestimmung der Konstitution des Bichloräthers weiter geführt, über dieselben jedoch nur gelegentlich eine Bemerkung gemacht, indem er in der Notiz über die Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol (1870 [42.]) erwähnt, daß er auf Grund einer vorgenommenen Vergleichung des Chloracetals und des oben erwähnten Atboxychloräthers beide für wahrscheinlich identisch halte. Die sichere Identifizierung hätte ohne weiteres $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH Cl}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ als den richtigen Ausdruck für die Konstitution des Bichloräthers ergeben. Und tatsächlich bat O. Jacobsen 1872, ohne die Vollendung der Untersuchung Liebens abzuwarten, diesen Schluß gezogen, und 1873 kam Abeljanz unter anderem auf Grund des Verhaltens des Bichloräthers gegen PCl_5 und der sich hieran schließenden indirekten Überführung des Bichloräthers in Glykolsäure zu dem gleichen Ergebnisse. 1875 pflichtete Lieben unter Hinweis auf seine eigenen, durch die Publikationen von Jacobsen und Abeljanz überholten und darum nicht mehr veröffentlichten Beobachtungen der Ansicht dieser Chemiker bei.

Der Synthese von Alkoholen aus Bichloräther lag der Plan zu grunde, die beiden Chloratome nach einander mittels zinkorganischer Verbindungen durch Alkyl zu ersetzen, wodurch Alkylchloräther und dialkylierter Äther entstehen sollten, weiterhin von diesen Produkten mittels Jodwasserstoff zu alkyliertem und dialkyliertem Äthyljodid und endlich von diesen durch die Acetate zu den entsprechenden Alkoholen zu gelangen. Bis ans Ende verfolgt wurde bloß die Reihe der äthylierten Verbindungen, während von den methylierten bloß der Methylchloräther und der dimethylierte Äther gewonnen wurden.

Der Ersatz des ersten Chloratoms durch Alkyl vollzog sich scheinbar glatt, der des zweiten nur schwierig vollständig. Die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Äthylchloräther förderte ausschließlich sekundäres Butyljodid und, wenn die Jodwasserstoffsäure nicht in großem Überschusse und namentlich, wenn sie nicht in größter Konzentration angewendet wurde, daneben sekundäres Butylchlorid zutage. Da dieses durch Jodwasserstoff leicht in jenes übergeführt

werden konnte, so schien es, als ob der Prozeß einfach die nachstehenden Stadien durchlaufen hätte:



Das Auftreten von sekundärem Butylchlorid drängte zunächst zum Schluße, daß dem Bichloräther die durch $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{O.C}_2\text{H}_5$ ausgedrückte Konstitution zukomme. Als jedoch in der Folge die Verbindung als $\text{CH}_2\text{Cl.CHCl.O.C}_2\text{H}_5$ erkannt worden war, trat zwischen dieser Feststellung und dem geschilderten Verlaufe der Jodwasserstoff-Einwirkung ein von Abeljanz übersehener eklatanter Widerspruch hervor, zu welchem ein zweiter, noch auffälligerer hinzukam, als Lieben 1875 [16.] nachwies, daß Jodwasserstoff aus dem diäthylierten Äther nicht das nach der nun bekannten Konstitution des Bichloräthers zu erwartende und von Abeljanz 1871 vorausgesagte Äthyl-propyl-carbinjodid, sondern Methyl-butyl-carbinjodid entsteht⁷ läßt. Eine auch die bei der Entstehung der beiden Alkohole und ihrer Vorstufen auftretenden Nebenprodukte berücksichtigende, sehr eingehende Erörterung der hier aufgedeckten Umlagerungen und der für diese in Betracht kommenden Möglichkeiten führt schließlich dazu, für den Äthylechloräther eine der Formeln 1—4, für den diäthylierten Äther 5 oder 6 für möglich zu halten:

1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$;
2. $\text{CH}_2\text{Cl.CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_3$;
3. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$;
4. $\text{CH}_2\text{Cl.CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$;
5. $\text{CH}_3\text{(CH}_2)_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$;
6. $\text{CH}_3\text{(CH}_2)_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_5$.

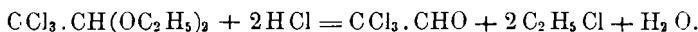
Der hier beanspruchbare Raum gestattet es nicht, an dieser Stelle näher auf die von Lieben durchgeführte, von ungewöhnlichem Sebarfsinne zeugende Diskussion der Angelegenheit näher einzugehen.

Die Chemie des Bichloräthers bietet mancherlei Berührungspunkte mit der Chlorierung des Alkohols, mit welcher sich Lieben bereits 1857 [41.] befaßt hat, und auf welche er später (1870 [42.]) noch einmal zurückgekommen ist.

Der Zweck der ersten der beiden Untersuchungen war die Aufhellung der Natur des »schweren Salzäthers«. Es ergab sich, daß der Verlauf des Prozesses von der Temperatur und besonders vom Wassergehalte des Alkohols beeinflußt wird. Die Chlorierung von 80-prozentigem Alkohol unter Kühlung führte zur Entdeckung des Mono- und Dichloracetals. Bei Anwendung von absolutem Alkohol wurden zum ersten Male¹⁾ Anzeichen für die Bildung des Dichloracetals gewonnen, welches in der Folge Paternò kennen lehrte.

¹⁾ Siehe B. 3, 907 [1870], Fußnote ***).

Hingegen läßt Chlor aus 44-prozentigem Alkohol, wenn man die auftretende Wärme nicht ableitet, neben dem schon von Stas beobachteten Acetal Aldehyd, Äthylformiat, Äthylacetat und Monochloracetal entstehen. Die Bildung von Chloral, welches man damals als das Endprodukt der Chlorierung des absoluten Alkohols ansah, führt Lieben vermutungsweise auf eine sekundäre Umwandlung durch Chlorwasserstoff zurück:



Als er 1870 auf die Frage der Chloralbildung zurückkam, vermochte er sicherzustellen, daß die erschöpfende Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol weder Chloral noch Chloral-hydrat, sondern immer Chloral-alkoholat, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{OH}$, liefert. Damit war die infolge der Divergenz der Beobachtungen von Roussin, Personne, Martius und Mendelsohn-Bartholdy einerseits, Müller und Paul, Thomsen und Liebig andererseits ungeklärte Angelegenheit entschieden und gleichzeitig erkannt, daß die Behandlung des Rohproduktes mit konzentrierter Schwefelsäure zum Zwecke der Erzeugung von Chloral und die Überführung des letzteren in sein Hydrat keineswegs einen bloßen Reinigungsprozeß bedeute, sondern notwendig sei, um über das Chloral hinweg das Alkoholat in das Hydrat überzuführen. Die früher gegebene Theorie der Chloralbildung braucht nach dem neuen Befunde nur wenig geändert zu werden:



Gleichzeitig macht Lieben auf Einzelheiten seiner Beobachtungen aufmerksam, welche dafür sprechen, daß das bei dieser Reaktion entstehende Äthylchlorid mit Alkohol sich teilweise zu Äther umsetzt, der dann in Bichloräther und weiterhin — durch Wechselwirkung des letzteren mit Alkohol — in Äthoxychloräther, wahrscheinlich identisch mit Monochloracetal, umgewandelt wird.

Um die mit dem Bichloräther zusammenhängenden Arbeiten gruppieren sich einige Untersuchungen, welche mit ihnen wohl in keinem organischen Konnexe stehen, zu denen jedoch jene den Anstoß gegeben haben.

In der Einwirkung von gesättigter Jodwasserstoffsäure auf leicht umsetzbare organische Chlorverbindungen bei mäßig hoher Temperatur wurde eine allgemeine anwendbare Methode zum Ersatz von Chlor durch Jod gefunden (1868 [49.]). Die oben erwähnte Umwandlung von sekundärem Butylchlorid in -jodid war der erste Fall dieser Art. Ihm folgte die analoge Umbildung des Äthyl- und Amylchlorids. Die des Benzylchlorids (1869 [50.]) vollzieht sich vollständig innerhalb dreier Wochen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Im Kerne chlo-

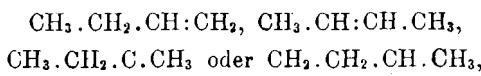
riertes Benzol oder Toluol widersteht jedoch bei gewöhnlicher und mäßig erhöhter Temperatur der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure. Bei höheren Temperaturen und bei Anwendung eines sehr großen Überschusses von HJ stellen sich neben (oder nach) dem Austausche von Chlor gegen Jod Reduktionserscheinungen ein. Es entsteht aus Chlороform vermutlich durch das Jodoform hindurch Methylenjodid. Monochlorbenzol wird erst bei 235° in Benzol übergeführt.

Gelegentlich der Beschäftigung mit dem sekundären Butylalkohol aus Bichloräther wurde Lieben auf die Bildung von Jodoform zunächst aus Äthylalkohol, Jod und Kali aufmerksam, welche in andrer Ausführungsform und ungenügend schon durch Serullas (1832) bekannt geworden war. Es gelang ihm (1869 [53.]), die Reaktion zu einer äußerst empfindlichen Methode des Nachweises von Äthylalkohol und weiterhin der Auffindung auch andrer jodoformbildender Substanzen, z. B. des Acetons, umzugestalten und vorhandene irrite Angaben über Jodoformbildung zu berichtigen: reiner Äther und die wasserlöslichen Kohlenhydrate liefern kein Jodoform. Aus der Untersuchung von mehr als 60 den verschiedensten Klassen angehörigen Substanzen leitete er Regeln ab bezüglich der Abhängigkeit der Fähigkeit, Jodoform zu liefern von der Konstitution der Jodoformbildner, welche sich etwa dahin zusammenfassen lassen, daß letztere in weitaus den meisten Fällen die Reste CH_3CO . oder $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$. enthalten. Da Methylalkohol kein Jodoform liefert, ließen sich darin mittels der Liebenschen Reaktion selbst sehr geringfügige Verunreinigungen mit Äthylalkohol und Aceton nachweisen. Die erwähnten Beobachtungen über Äther führten Lieben zur Ausarbeitung eines Verfahrens zur Darstellung von reinem Äther und zur Feststellung, daß dieser erst nach längerer Berührung mit Wasser — vermutlich weil Alkohol entsteht — Jodoform gibt. 1871 [55.] und 1872 [55.] wurden von Lieben eine Anzahl von Umständen angegeben, unter denen die Bildung jodoformliefernder Substanz aus Äther ausbleibt, und andre, unter denen sie sich einstellt. Mittels der Jodoformreaktion glaubte er die Frage nach dem Übergang von Alkohol in den Harn entscheiden zu können (1870 [54.]). Es zeigt sich, daß Harn, insbesondere Pferdeharn nach Konzentration der flüchtigen Stoffe durch Destillation eine mit Wasserdämpfen flüchtige jodoformliefernde Substanz nachzuweisen gestattet, ohne daß es gelingt, durch systematische Destillation unter Zuhilfenahme des Aussalzverfahrens mit Pottasche Alkohol in Substanz abzuscheiden. Auf dem letztangegebenen Weg ist es jedoch möglich, zu zeigen, daß genossener Alkohol tatsächlich in den Harn übergeht. Der qualitative Nachweis des Acetons mittels der Liebenschen Reaktion wurde bekanntlich später von Andern zu

einem quantitativen Verfahren umgestaltet, welches viele Jahre später Lieben und Haitinger bei ihrer meisterhaft durchgeföhrten Untersuchung der Chelidonsäure vortreffliche Dienste geleistet hat. Und diese Untersuchung selbst steht mit der Jodoformarbeit Liebens insfern in ursächlichem Zusammenhang, als sein Wunsch, Näheres über die Konstitution der Chelidonsäure zu erfahren, durch ihr positives Verhalten bei der Jodoformprobe geweckt wurde.

Die Jodoformreaktion hat sich durch ihre Empfindlichkeit und durch die charakteristischen Eigenschaften des Jodoforms als sehr wertvoll für die chemische Analyse erwiesen.

In einer gewissen Beziehung zu den Bichloräther-Arbeiten steht auch die Überführung des Butylens aus sekundärem Butylalkohol in Butylenchlorhydrin durch Addition von unterchloriger Säure (1869 [51.]). Daneben entsteht Butylenchlorid und die Verbindung $C_8H_{15}Cl_3$, deren Identität mit Monochlor-dibutylchlorid, $C_4H_8Cl \cdot C_4H_7Cl_2$, Lieben in Schwebé lässt. Durch Natriumamalgam wird das Chlorhydrin in alkalischer Lösung in sekundären Butylalkohol übergeführt. Diese Reaktion wird jedoch zur Deutung der Konstitution des Butylens aus sekundärem Butyljodid nicht herangezogen, weil die Zwischenbildung von Butylenoxyd nicht ausgeschlossen ist, welche zum sekundären Alkohol führen könnte, gleichviel, welche von den damals für möglich gehaltenen Formeln:

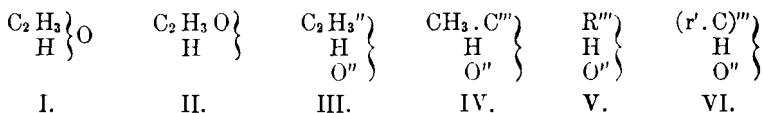


dem Butylen zukommt. Erst wenn — bei der nicht durchgeföhrten — Reduktion in stets sauer gehaltener Lösung die Bildung von sekundärem Butylalkohol nachgewiesen wäre, könnte die erste und vierte Formel ausgeschlossen werden, vorausgesetzt, daß Butlerows Regel, nach welcher sich das Cl der addierten, unterchlorigen Säure an dieselbe Stelle anlagert wie das J bei der Addition der Jodwasserstoff-säure, auch in diesem Falle zutrifft. Die allgemeine Geltung dieser Regel sei jedoch nicht genügend erwiesen.

Einen neuen Abschnitt in der wissenschaftlichen Tätigkeit Liebens bildet das Studium der Kondensation der Aldehyde, welches, von ihm im Vereine mit S. Zeisel 1878 begonnen, von seinen Schülern bis zu seinem Rücktritte vom Lehramte weitergeführt wurde.

Zum ersten Male hat sich Lieben mit einem Aldehyd, dem Acetaldehyd, 1858 befaßt [43.]. Damals hat er der Reihe der Äthylenverbindungen die der Äthylidenabkömmlinge gegenübergestellt, letzteren den gewöhnlichen Aldehyd zugeordnet und gezeigt, daß keine der bis

dahin gebräuchlichen Formeln des Aldehyds allen bekannt gewordenen Reaktionen desselben genügt, weder die von Liebig (I) noch die von Gerhardt (II), noch auch $C_2H_4 \cdot O$. Hingegen entspreche der Ausdruck III als eine Zusammenfassung der vorher angeführten drei Formeln allen berechtigten Anforderungen und lasse sich in der Form IV auf alle Aldehyde anwenden.



In der Form VI deckt sich die allgemeine Aldehydformel Liebens mit der heute herrschenden Auffassung.

1860 erhielt Lieben aus dem Acetaldehyd durch Erhitzen mit schwach alkalisch reagierenden Salzen, wie Kaliumformiat, Natriumacetat, Seignettesalz, die Verbindung C_4H_6O , die er fälschlich als $(C_2H_3)_2O$ auffaßte. Diese scheint schon vorher (1858) in geringer Menge und unrein Wurtz aus Glykol durch Destillation über Chlorzink gewonnen zu haben. Dieser ließ es unentschieden, ob sie isomer mit Acetaldehyd oder homolog mit Acrolein sei, an welches ihr scharfer Geruch erinnere. Auf Veranlassung von Wurtz hat dann (1860) A. Bauer die Substanz analysiert, sie jedoch vermutlich noch feucht zur Analyse gebracht und infolgedessen nach $C_4H_8O_2$ zusammengesetzt befunden. Bei Wurtz und Bauer ist diese Verbindung aus Glykol offenbar über den Acetaldehyd hinweg entstanden. A. v. Baeyer hat sie als Acraldehyd bezeichnet und sich ihre Entstehung aus Acetaldehyd analog der des Zimtaldehyds aus Acet- und Benzaldehyd vorgestellt, indem »das Kohlenoxyd in ein Methyl hineingreift und mit zwei Affinitäten zwei Kohlenstoffatome in Verbindung gesetzt werden«. Erst Kekulé hat den »Acraldehyd« als Aldehyd der Crotonsäure (1872) erwiesen. Von da bis zum Beginne der Untersuchungen von Lieben und Zeisel wurde die anhydrische Kondensation von Aldehyden unter einander nicht bearbeitet. Die v. Baeyer-Kekulésche Kondensationsregel ruhte auf zu schmaler experimenteller Basis und war zu enge gefaßt. Ähnlich stand es trotz der schönen Arbeiten v. Baeyers und Claisens über das Mesityloxyd und Phoron aus Aceton um die Kondensation der Ketone unter einander. Über die Kondensation von Aldehyden mit Ketonen war damals überhaupt nichts bekannt. Nach ihrem ursprünglichen Plane sollte sich die Untersuchung von Lieben und Zeisel mit der Kondensation der Aldehyde unter einander und der Aldehyde mit Ketonen befassen. Als in ihrem Verlaufe Claisen in seinen hervorragenden Arbeiten auch die Aldehyd-Keton-Kondensation behandelte, wurde dieser Teil des ursprünglichen Planes fallen gelassen.

In einer Reihe von Abhandlungen [31.—36.] zeigen nun Lieben und Zeisel, daß durch Natriumacetat Propionaldehyd zu α -Methyl- β -äthyl-acrolein, $C_2H_5.CH:C(CH_3).CHO$, Acet- mit Propionaldehyd zu Tiglinaldehyd, $CH_3.CH:C(CH_3).CHO$, kondensiert werden. Die Konstitution dieser neuen Aldehyde wurde in sicherer Weise durch das Studium ihrer Oxydations- und Hydrierungsprodukte ermittelt. Besondere Versuche mit Crotonaldehyd¹⁾ ließen von den zu jener Zeit bekannten Reduktionsverfahren für die Isologen des Acroleins und für den nächstliegenden Zweck der Untersuchung nur die Einwirkung von Eisen und Essigsäure als brauchbar erscheinen. So konnte der Crotonaldehyd gleichzeitig glatt in *n*-Butyraldehyd, *n*-Butylalkohol und Crotylalkohol, $CH_3.CH:CH.CH_2.OH$, übergeführt werden, und die Reduktion der Aldehyde $C_6H_{10}O$ und C_5H_8O vollzog sich in ganz analoger Weise. Aus den so zum ersten Male dargestellten Isologen des Allylalkohols konnten die bis dahin noch unbekannten Glycerine $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_2.OH$, $C_2H_5.CH(OH).C(OH)(CH_3).CH_2.OH$ und $CH_3.CH(OH).C(OH)(CH_3).CH_2.OH$ gewonnen werden, welche dann einer näheren Untersuchung unterzogen wurden. Aus den ungesättigten Aldehyden wurden die zugehörigen Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ dargestellt. Die aus C_5H_8O gewonnene erwies sich als identisch mit der Tiglinsäure. Von weiteren Einzelheiten dieser Arbeiten darf hier wohl abgesehen werden. Im Einvernehmen mit Lieben und Zeisel vermachte 1882 J. Herzig das Guajol, welches ihm gerade zur Verfügung stand, als Tiglinaldehyd zu erkennen.

Durch Kondensation von Acetaldehyd mit Monochlor-acetaldehyd, diesmal unter Anwendung von Chlorwasserstoff als Kondensationsmittel, gelangten Lieben und Zeisel zu einem Monochlor-crotonaldehyd, welcher bei der Addition mit Chlor das Butyrychloral (Crotonchloral) lieferte. Das aus diesem mittels Natriumcarbonat erhältliche Dichlorpropyle ließ durch Oxydation Essigsäure entstehen. Damit war für das Butyrychloral die Konstitution $CH_3.CHCl.CCl_2.CHO$ gegeben und dessen Bildung bei der Chlorierung des Aldehyds aufgeklärt. Aus dem Ergebnisse der Untersuchung des Butyrychlora ls lässt sich selbstverständlich auch die Konstitution einer Anzahl von Verbindungen erschließen, welche von Andern daraus dargestellt worden sind: der zugehörigen Trichlor-buttersäure, des Trichlor-butylalkohols von Gazzaroli-Thurnlakh usw.

Überblickt man das Ergebnis der Arbeiten von Lieben und Zeisel, so gelangt man ohne weiteres zur Aufstellung der bekannten

¹⁾ Im Zusammenhange damit wurde auch Butyrychloralhydrat zu *n*-Butylalkohol usw. hydriert.

Regel für die anhydrische Kondensation von Aldehyden, welche unter stillschweigender Mitbenutzung der hier besprochenen Untersuchungen auch Claisen¹⁾ ausgesprochen und auf Ketone ausgedehnt hat. Nach dieser Regel kondensieren sich zwei gleiche oder ungleiche Aldehydmoleküle dann, wenn mindestens eines von ihnen ein direkt an die Formylgruppe gebundenes Methyl oder Methylen enthält, welches den Wasserstoff für das austretende Wasser liefert. Hierbei erweist sich der Wasserstoff des Methylen beweglicher als der des Methyls.

Die Regel hat sich als richtig erwiesen, ist jedoch in dieser Form nicht genügend umfassend.

Schon die Beobachtungen, welche Fossek 1881—1884 in Liebens Laboratorium bei Einwirkung verschiedener Kondensationsmittel auf Isobutyraldehyd zu machen Gelegenheit hatte, nicht minder die seit Wurtz (1878) evidente, enge genetische Beziehung zwischen Acetaladol und Crotonaldehyd, welche eine allgemeiner gültige Gesetzmäßigkeit andeutete, luden zu einer weiteren Verfolgung des Kondensationsproblems nach verschiedenen Richtungen ein. Hierzu haben im Laufe der Jahre zahlreiche Schüler Liebens ein außerordentlich reiches experimentelles Material zur Verfügung gestellt, auf dessen Einzelheiten im Rahmen dieser Skizze nicht eingegangen werden kann. Lieben selbst hat in größeren Zeitabschnitten die jeweils fertiggestellten Untersuchungen seiner Schüler zu allgemeinen Konklusionen zusammengefaßt.

So findet er sich 1893 [37.] in den Stand gesetzt, die zuerst durch Fossek bekannt gewordene, sehr merkwürdige Bildung von Glykolen bei Einwirkung von Kali auf gewisse Aldehyde aufzuklären und zu verallgemeinern.

Fossek war in Fortsetzung seiner Untersuchung über die Kondensation des Isobutyraldehyds, welche bei Anwendung von Natriumacetat vermeintlich den ungesättigten Aldehyd C₆H₁₄O neben dem seiner Natur noch vorläufig rätselhaften »dimolekularen Isobutyraldehyd« ergeben hatte, dazu gekommen, alkoholische Kalilösung auf Isobutyraldehyd einwirken zu lassen, und hatte hierbei gemäß der Gleichung:



ein Glykol neben Isobuttersäure erhalten. Er faßte jenes als Diisopropylglykol, (CH₃)₂CH.CH(OH).CH(OH).CH(CH₃)₂, auf. Der zu seiner Entstehung notwendige Wasserstoff stamme von der Bildung des isobuttersauren Kaliums aus dem dritten Mol. C₄H₈O und KOH. Mittels Schwefelsäure vermochte Fossek sein Glykol zu C₈H₁₆O zu an-

¹⁾ A. 218, 121 [1883].

hydrieren, welches er als eine Art von Pinakolin ansah. Daneben entstand eine Verbindung von gleicher empirischer Zusammensetzung, aber höherem Molekulargewicht. Im Vereine mit Swoboda vermochte Fossek 1890, in analoger Weise eine ganze Reihe anderer Glykole zu gewinnen, indem er alkoholisches Kali bei niedriger Temperatur auf Gemenge von Isobutyraldehyd mit Acetaldehyd oder Propionaldehyd usw. einwirken ließ, wobei neben dem entsprechenden zweiseitigen Alkohol immer Isobuttersäure auftrat. Die Fosseksche Auffassung der Bildung und Konstitution dieser Glykole stand mit dem von ihm festgestellten Verhalten derselben gegen Acetylchlorid, Oxydationsmittel usw. scheinbar in vollstem Einklange.

Lieben fand es nun befremdlich, daß das Kali bloß oxydierend und reduzierend, nicht aber kondensierend auf Isobutyraldehyd und Gemische von diesen und anderen Aldehyden einwirken sollte. Stellt man sich im Sinne der Lieben-Zeiselschen Kondensationsregel das Wasserstoffatom der C_3CH -Gruppe des Isobutyraldehyds als besonders beweglich vor, so wäre als primäres Produkt der kondensierenden Wirkung des Kalis Isobutyraladol, $(CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHO$, zu erwarten, aus welchen durch Reduktion $(CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ hervorgehen müßte. Dann wäre abweichend von Fosseks Auffassung nicht bloß das Glykol aus Isobutyraldehyd, sondern sinngemäß auch jedes der anderen von ihm und Swoboda erhaltenen Diole als ein 1.3-Glykol, weiterhin jedes korrespondierende Anhydrid nicht als ein »Pinakolin«, sondern als ein Oxyd (mit Brückensauerstoff) anzusehen. Tatsächlich hat Franke festgestellt, daß die aus besagten Glykolen durch Wasserentziehung hervorgehenden Produkte weder Ketone noch Aldehyde sind, und aus Fosseks vermeintlichem »Pinakolin« $C_8H_{16}O$ hat er ein Lacton $C_8H_{14}O$ gewonnen, dessen Bildung aus einem Oxyd, welches $=C—\dots—CH_2$ enthält, ohne wei-

O

teres verständlich erscheint. Noch beweisender für die Richtigkeit der neuen Anschauung ist die gleichfalls von Franke beobachtete Bildung von Diisopropylketon bei der Oxydation des Glykols $C_8H_{16}O_2$, über dessen Entstehung wohl die Liebensche, nicht aber die Fosseksche Glykolformel Rechenschaft gibt. Und Just hat aus einem Gemenge von Form- und Isobutyraldehyd durch alkoholisches Kali einen zweiseitigen Alkohol $C_8H_{12}O_2$ dargestellt, welcher bei der Oxydation Dimethylmalonsäure liefert, daher $CH_2(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ sein muß. Auch in diesem Falle hat die Bildung des 1.3-Glykols die eines Aldols, hier Form-Isobutyraladol, $CH_2(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHO$, zur Voraussetzung. Das von Lieben supponierte Isobutyraladol wurde noch im selben Jahre von Brauchbar durch Einwirkung von wäßriger Kali-

lauge auf Isobutyraldehyd neben dem Octaglykol und bei Anwendung von Pottaschelösung rein erhalten. Er konnte auch zeigen, daß das Aldol in Berührung mit Kalilauge sich in das Glykol $C_8H_{18}O_2$ umwandelt.

Anschließend an diese Arbeiten, ließ Lieben eine große Zahl der verschiedensten Aldole nebst den zugeordneten Glykolen darstellen und untersuchen. Das allgemeine Ergebnis dieser Studien hat er 1901 in zwei Abhandlungen niedergelegt, von denen sich die eine [38.] über die Kondensation der Aldehyde, die andere [39.] über das Verhalten verschieden konstituierter Glykole gegen verdünnte Säuren verbreitet.

Auf Grund des geschaffenen imposanten Versuchsmaterials wird nun in umfassenderer Weise, als es früher möglich war, eine Regel abgeleitet, nach der sich die Kondensation der Aldehyde zu Aldolen und ungesättigten Aldehyden vollzieht, die eigenartige Wirkung der verschiedenen kondensierenden Agenzien besprochen und eine Einteilung der Aldehyde nach ihrem Verhalten bei der Kondensation gegeben.

Primär entstehen immer Aldole, indem 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff aus der α -Bindung des einen von den beteiligten Aldehydmolekülen an den aldehydischen Sauerstoff von 1, 2 oder 3 Mol. des anderen Aldehyds hydroxylbildend herantreten und dadurch die Kohlenstoffverkettung der vorher getrennten Moleküle herbeiführen. Insbesondere ist der Formaldehyd befähigt, sich mit mehr als einem Molekül an ein Molekül eines anderen Aldehyds anzugliedern. So entsteht z. B. das Aldol $CH_3.C(CH_2.OH)_2.CHO$ aus Propion- und Formaldehyd und geht der Bildung des Pentaerythrits von Tollens aus Acet- und Formaldehyd unzweifelhaft die des entsprechenden Aldols $(CH_2.OH)_3C.CHO$ voraus. Enthält das entstandene Aldol an α -C gebundenen Wasserstoff, so kann bei geeigneten Kondensationsbedingungen durch innere Anhydrisierung sekundär ein ungesättigter Aldehyd entstehen. Es ist ausgeschlossen, daß die Wasserabspaltung auf Kosten von an γ -C oder ein anderes C gebundenen Wasserstoff vor sich geht.

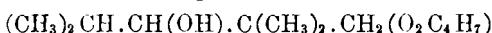
Beteiligen sich an einem Kondensationsvorgange verschiedenartige Aldehyde, so erweist sich der Wasserstoff einer CH-Gruppe beweglicher, als der einer CH_2 -Gruppe, und der Wasserstoff der letzteren beweglicher, als der eines CH_3 -Restes. Hieraus ergibt sich, von welchem der Aldehyde die CHO-Gruppe als solche in das Kondensationsprodukt eingeht.

Unter Übergehung des festgestellten Einflusses der Art der Kondensationsmittel sowie der Temperatur auf den Verlauf der Konden-

sation sei die spezifische Wirkung hervorgehoben, welche in gewissen Fällen für die Alkalihydroxyde konstatiert wurde.

Wie schon oben angedeutet, treten bei Kondensationen, an welchen Isobutyraldehyd und Kali beteiligt sind, 1,3-Diole neben Isobuttersäure oder, wie bei der Kombination Isobutyraldehyd, eine mit dem entsprechenden Aldol korrespondierende Oxysäure auf. Lieben deutet diese Erscheinung als die Superposition der gewöhnlichen Kondensationswirkung und jener bekannten Reaktion von Cannizzaro, welche aus Benzaldehyd unter der Einwirkung von Kali Benzylalkohol und Benzoësäure entstehen läßt. Daß — bis auf den einen soeben berührten Fall — nicht die dem primär entstanden zu denkenden Aldol entsprechende Oxysäure, sondern Isobuttersäure neben dem hydrierten Aldol (1,3-Diol) gebildet wird, dürfte seinen Grund darin haben, daß diese Oxysäuren in ähnlicher Weise zur Abspaltung von Isobuttersäure geneigt sein könnten, wie ihre Aldehyde (die Aldole) geneigt sind, außerordentlich leicht Isobutyraldehyd abzuspalten.

Dem von Brauchbar und Kohn¹⁾ erbrachten Nachweise, daß der Fosseksche »bimolekulare Isobutyraldehyd« Octaglykolmonoisobutyrat, $C_{12}H_{24}O_3$, und zwar primär bezüglich der Estergruppe



ist, mißt Lieben eine besondere Bedeutung für das Verständnis der Umwandlung von im gewöhnlichen Sinne nicht kondensationsfähigen Aldehyden in Säuren und Alkohole durch Alkalihydroxyde (Reaktion von Cannizzaro) bei. Urbain hat gefunden, daß das Fosseksche Produkt » $C_8H_{16}O_2$ « aus Isobutyraldehyd nicht bloß durch Natriumacetat, sondern auch durch wenig alkoholisches Natron entsteht. Nachdem nun die wahre Natur dieser Substanz erkannt und gezeigt worden war, daß sie durch alkoholische Alkalilauge glatt zum Glykol und zu Isobuttersäure gespalten wird, lag es nahe, die Bildung entsprechender Ester als notwendiges Zwischenglied nicht nur bei der Bildung des Octaglykols, sondern auch bei der Reaktion von Cannizzaro gelten zu lassen:

- a) $R' \cdot CHO + OCH \cdot R'' = R' \cdot CH_2 \cdot O \cdot OC \cdot R'';$
- b) $R' \cdot CH_2 \cdot O \cdot OC \cdot R'' + KOH = R' \cdot CH_2 \cdot OH + R'' \cdot COOK.$

Im Falle des Isobutyraldehyds wäre R' , der mit CHO verbundene Rest des Isobutyraldols, R'' der mit CHO verbundene Rest des im Momente der »Esterkondensation« noch vorhandenen Isobutyraldehyds, im Falle des Benzaldehyds wäre $R' = R'' = C_6H_5$, und das diesen Fall vom vorhergehenden Unterscheidende wäre die Unmöglichkeit einer vor

¹⁾ M. 19, 16 [1898].

der Esterkondensation sich einstellenden Aldolbildung. Eine derartige Interpretation ist jeder sinngemäßen Verallgemeinerung fähig, bleibt jedoch vorläufig ebenso hypothetisch, wie die bisher üblich gewesene:

- a) $\text{R}.\text{CHO} + \text{KOH} = \text{R}.\text{COOK} + 2\text{H}_2\text{O}$;
- b) $\text{R}.\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{R}.\text{CH}_2.\text{OH}$.

Nach ihrem Verhalten bei der Kondensation teilt Lieben die Aldehyde in drei Klassen:

1. Aldehyde, welche ihr CHO in unmittelbarer Verbindung mit $-\text{CH}_2-$ oder mit $-\text{CH}_3$ enthalten. Sie liefern als Kondensationsprodukt erster Ordnung Aldole unter Beteiligung gleicher oder ungleicher Aldehydmoleküle. In letzterem Falle können auch Aldehyde der zweiten oder der dritten Klasse in den Prozeß eintreten. Als Kondensat zweiter Ordnung entstehen ungesättigte Aldehyde, und zwar in der Regel, wenn Kombinationen von Angehörigen der ersten Klasse unter einander oder der ersten und der dritten vorliegen, hingegen bloß vereinzelt nach Aldolisierung von Aldehyden der ersten mit solchen der zweiten Klasse.

2. Aldehyde, welche CHO in direkter Bindung mit $:\text{CH}_2$ enthalten. Sie bilden Aldole, aber nie ungesättigte Aldehyde. Entgegengestehende Angaben der Literatur, welche sich auf die Kondensation des Isobutyraldehyds beziehen, sind irrig und führen ihren Ursprung zurück auf die früher nicht vermiedene Verunreinigung des aus Isobutylalkohol dargestellten Aldehyds mit Aceton. Aldehyde der zweiten Klasse können mit denen der dritten wohl zu Aldolen, aber niemals zu ungesättigten Aldehyden zusammentreten.

3. Aldehyde, deren CHO direkt weder an CH_2 , noch an CH_3 , noch an $:\text{CH}_2$ gebunden ist, sondern entweder ausschließlich an C (Benzaldehyd, Furfurol u. dergl.) oder an H (Formaldehyd). Sie sind unter den hier in Betracht kommenden Umständen nicht unter einander, sondern nur mit den Aldehyden der ersten oder zweiten Gruppe zu Aldolen kondensierbar¹⁾. Sie unterliegen der Reaktion von Cannizzaro.

Bezüglich der für die Reaktion von Cannizzaro charakteristischen Säurebildung liegen von Lieben quantitative Versuche vor, welche ergeben haben, daß sich dem Alkali gegenüber die drei Klassen von Aldehyden wesentlich verschieden verhalten. Die Aldole, welche aus der Kondensation der Aldehyde der zweiten Gruppe oder

¹⁾ Der Formaldehyd nimmt jedoch insofern eine besondere Stellung ein, als er bei Einhaltung geeigneter Bedingungen ein Aldol bildet: den Glykolaldehyd $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CHO}$, und wohl auch fähig ist, mit anderen Aldehyden der dritten Klasse Aldole zu liefern.

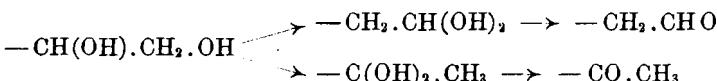
aus der Kondensation dieser Aldehyde mit denen der dritten Klasse hervorgehen, häufig auch Aldole, welche durch Verkettung der Aldehyde zweiter Klasse mit denen der ersten gebildet werden, schließen sich in ihrem Verhalten gegen Alkalien der dritten Aldehydklasse an.

Lieben ist der Ansicht, daß die Reaktion von Cannizzaro für die CHO-Gruppe charakteristisch sei und somit eigentlich allen Aldehyden zukomme. Ist jedoch ein Aldehyd oder ein Aldehydpaar kondensationsfähig, so wird sie durch den mit größerer Geschwindigkeit verlaufenden Kondensationsvorgang zurückgedrängt. Ist durch diesen ein der zweiten oder dritten Aldehydklasse zugehöriges Aldol entstanden, so vollzieht sich an letzterem die Cannizzarosche Reaktion in normaler oder durch die Spaltbarkeit des Aldols beziehentlich seiner Oxsäure modifizierter Weise. Man müßte aus jedem Aldehyd den unmittelbar derivierenden Alkohol und die korrespondierende Säure erhalten, wenn es gelänge, die Aldolbildung zu verhindern.

Die von Lieben veranlaßte Darstellung einer großen Zahl von Aldolen der Fettreihe (bis 1901 waren es 31), welche sich dem zu Beginn dieser Untersuchungen allein bekannt gewesenen Acetaldol von Wurtz anschließen, hat ihn in den Stand gesetzt, diese Stoffklasse allgemein zu charakterisieren, worauf hier jedoch bloß hingewiesen werden kann.

Die Erkenntnis der wahren Konstitution der Glykole von Fossek und Swoboda, sowie ihrer später unter Liebens Leitung dargestellten Analogen hat Lieben veranlaßt, einige seiner Schüler insbesondere zum Studium des Anhydrisierungsprozesses anzuregen, welchem die 1.3-Glykole und andere zweiwertige Alkohole bei Einwirkung verdünnter Säuren unterliegen. Das allgemeine Ergebnis dieser mittelbar durch die Kondensationsarbeiten hervorgerufenen Untersuchungen findet sich in Liebens Abhandlung über die Einwirkung verdünnter Säuren auf Glykole (1902 [39.]).

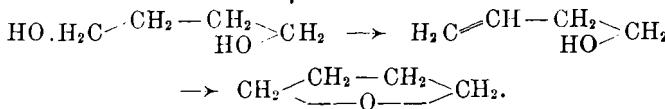
Bekanntmaßen werden die 1.2-Diole zu Aldehyden und Ketonen anhydriert. Man kann sich den Vorgang als die letzte Wirkung einer intramolekularen Wasserstoff- und Hydroxylwanderung vorstellen:



Dieser Vorstellung sind auch das Pinakon und seine Analogen zugänglich, nur sind es hier mangels von Wasserstoffatomen, welche zugleich mit Hydroxyl an C gebunden sind, Alkyle, die ihre Stellung

mit der von Hydroxyl tauschen, wodurch als Endprodukt Pinakoline entstehen.

Die wenigen, bis 1901 bekannt gewesenen 1.4- und 1.5-Diole liefern bei Einwirkung verdünnter Säuren — was am Pentan-1.4-diol und Hexan-1.5-diol in Liebens Laboratorium bestätigt gefunden wurde —, 1.4- und 1.5-Oxyde. Dies geschieht entweder, indem sich an dem Wasseraustritte die beiden Hydroxyle beteiligen oder, was Lieben wahrscheinlicher dünkt, unter Zwischenbildung eines ungesättigten einwertigen Alkohols und darauf folgendem Ringschluß im Sinne nachstehenden Beispiels:

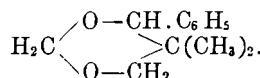


Diese Art der Anhydrisierung ist der Lactonbildung vergleichbar, wenn sie auch bei weitem nicht so leicht erfolgt.

Von 1,3-Diolen hat Lieben zu den wenigen vorher bekannten eine größere Zahl darstellen und auf ihr Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure prüfen lassen. Seine weiteren Betrachtungen knüpfen sich an die nachstehenden sechs Fälle:

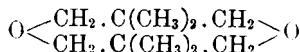
1. $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2$ aus Isobutyryl- und Formaldehyd,
 2. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ aus Propion- und Acetaldehyd,
 3. $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ aus Isobutyraldehyd,
 4. $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ aus Isobutyryl- und Isovaleraldehyd,
 5. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ aus Benz- und Propionaldehyd,
 6. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ aus Benz- und Isobutyraldehyd.

Von diesen liefert bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure in der Wärme: 1. Isovaleraldehyd, Methylisopropylketon und das Doppeloxyd $C_{10}H_{20}O_2$; 2. ein Produkt, das vermutlich Methyläthylacetraldehyd ist, neben einem Doppeloxyd $C_{10}H_{20}O_2$; 3. ein Oxyd $C_8H_{16}O$ und ein Doppeloxyd $C_{16}H_{22}O_2$; 4. (möglicherweise auch das Isomere $(CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot (CH_2 \cdot OH) \cdot CH(CH_3)_2$ enthaltend) den Kohlenwasserstoff C_9H_{16} , ein Oxyd $C_9H_{18}O$, vermutlich ein isomeres Oxyd und das Doppeloxyd $C_{18}H_{36}O_2$; 5. Benzaldehyd (durch Spaltung entstanden) und Methylhydrozimtaldehyd; 6. den Kohlenwasserstoff $C_6H_5 \cdot CH \cdot C(CH_3)_2$ und das dem Glykol zugehörige Formal:

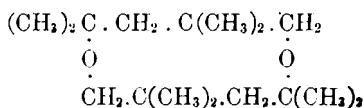
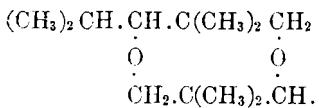


Hieraus ergibt sich zunächst, daß ähnlich wie zwei Moleküle einwertiger Alkohole unter Wasserabspaltung zu einem Molekül eines

Oxyds zusammentreten, die 1.3-Diole Doppeloxide von cyclischer Struktur bilden. Nur bei den aromatischen Reste enthaltenden Glykolen dieser Klasse wurde das Auftreten solcher Doppeloxide nicht beobachtet. Für das aus 1 entstehende Doppeloxyd wurde die Struktur



nachgewiesen, während bezüglich des aus 3 erhaltenen zwischen



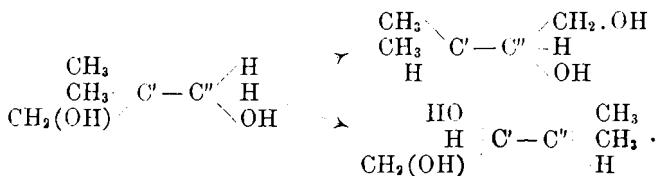
die Wahl offen steht.

Für die Entstehung der neben den Doppeloxiden auftretenden Produkte gleicher empirischer Zusammensetzung von bloß halb so großem Molekulargewicht wird nachstehende hypothetische Erklärung gegeben:

a) Ist das zwischen den hydroxylhaltigen Kohlenstoffatomen stehende C mit H verbunden, so tritt während der Reaktion eine Umlagerung zu 1.2-Diolen ein, welche dann die für sie charakteristische Umwandlung zu Aldehyden und Ketonen erleiden. Dies dürfte für den Fall 2 und 5 gelten.

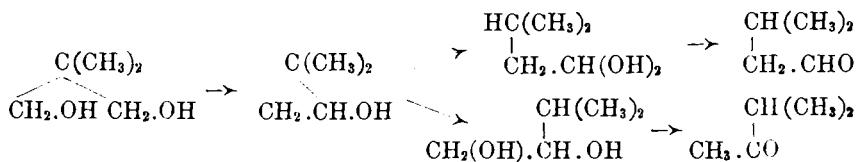
b) Ist hingegen nicht in der Stellung 2, sondern in der Stellung 4 Wasserstoff gebunden, so findet eine Umlagerung zu 1.4-Diolen statt, so im Falle 3 und 4.

c) Ist weder die unter a, noch die unter b gegebene Möglichkeit vorhanden, so tritt entweder, ähnlich wie bei den Pinakonen, Alkyl- und gleichzeitig in entgegengesetzter Richtung Wasserstoff- und Hydroxylwanderung ein oder Stellungswechsel zwischen CH₂.OH und H. So würden intermediär 1.2-Diole entstehen und als Endprodukte Aldehyde und Ketone. Dies würde für den Fall 1 zutreffen:

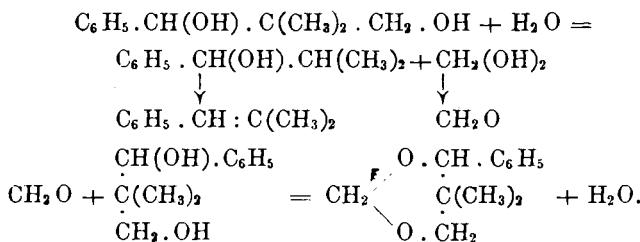


In diesem Falle ließe sich jedoch auch in Anlehnung an Erlenmeyers Erklärung der Pinakolinbildung Zwischenbildung einer tricarbocyclischen Verbindung unter Wasserabspaltung und darauf folgende Öffnung des Ringes durch inkongruente Wasseranlagerung annehmen, wobei je nach Art, wie letztere vor sich ginge, das unbe-

ständige Hydrat des Isovaleraldehyds oder des Methylisopropylketons entstehen würde:



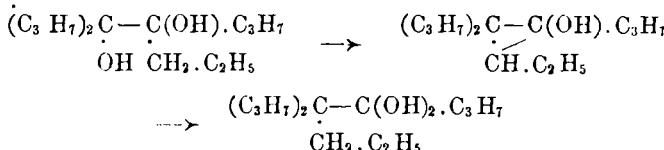
Ist endlich, wie bei 6, die Bildung von Wasser aus Hydroxyl und an benachbarten Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff ausgeschlossen, so tritt an einem Anteile des Glykols zunächst Hydrolyse ein, welche zu einem sekundären Alkohol einerseits und zu Formaldehyd aus der Gruppe $\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ anderseits führt, darauf folgend Anhydrisierung des sekundären Alkohols zu einem ungesättigten Kohlenwasserstoff, welcher erhalten bleibt, und gleichzeitig Formalbildung an einem andern Anteil des ursprünglichen Glykols:



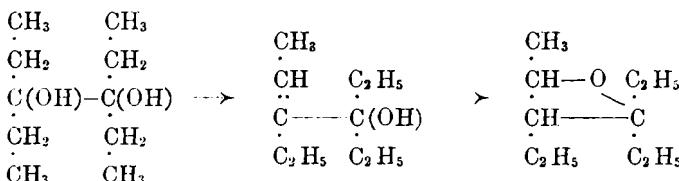
Durch ähnliche Annahmen ließe sich die Umwandlung von Allylalkohol in Propionaldehyd, Methyläthylacrolein und Propylenglykol beim Erhitzen mit verdünnten Säuren nach Solonina, teilweise auch die Bildung von Milchsäure durch Einwirkung von Kali, von Lävulinsäure durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Zucker, endlich auch die Entstehung der Gärungsprodukte erklären.

Auf die Anhydrisierung von Pinakonen zu Pinakolinen kommt Lieben noch einmal in einer besonderen Abhandlung zurück (1905 [69]).

Die oben berührte Erlenmeyersche Erklärung der Pinakolinbildung ließe, falls sie richtig ist, die Entstehung von Pinakolinen auch aus solchen Pinakonen erwarten, welche an Stelle von Methyl schwerere Radikale enthalten, z. B. aus Butyrpinakon:



Hingegen ist es wenig wahrscheinlich, daß im Butyrapinakon das Propyl zu wandern vermöge. Da nun nach Untersuchungen, welche unter Lieben ausgeführt wurden, das Butyrapinakon beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure tatsächlich nicht das entsprechende Pinakolin, sondern den Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{26}$ neben dem Oxyd $C_{14}H_{28}O$ bildet und das Propionpinakon sich ganz analog verhält, so muß allgemein, also auch für methylhaltige Pinakone, die Erklärung von Erlenmeyer fallen gelassen und angenommen werden, daß bei solchen die Pinakolinbildung auf intramolekularer Methylwanderung beruht. Übrigens ist die von Erlenmeyer angenommene Abspaltung von Hydroxyl mit an β -Kohlenstoff gebunden gewesenem Wasserstoff, weil völlig analogielos, nicht gerechtfertigt und bringt auch die sichtliche Gleichartigkeit im Verhalten der Pinakone und der übrigen 1:2-Diole gegen wasserabspaltende Mittel nicht zur Anschauung. Die Oxyde aus Butyro- und Propionpinakon, $C_{14}H_{28}O$ und $C_{10}H_{20}O$, sind keine 1:2-Oxyde, weil sie Wasser selbst bei 200° nicht addieren. Sie können daher nur 1.4-, 1.5- oder 1.3-Oxyde sein. Die Entstehung von 1.3-Oxyden aus den ursprünglichen 1.2-Diolen ließe sich durch Annahmen begreifen, welche mittels nachstehender Formeln zum Ausdrucke gebracht sind:



Hingegen steht für die Bildung von 1.4- oder 1.5-Oxyden eine Erklärung von gleicher Plausibilität nicht zu Gebote. Auf die Anhydrisierung des Benzpinakons zu den bekannten zwei isomeren Benzpinakolinen ist diese Betrachtung nicht anwendbar.

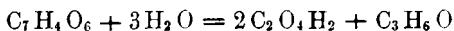
Die sonstigen, in das Gebiet der organischen Chemie fallenden Arbeiten Liebens, soweit sie nicht schon im Zusammenhang mit seinen synthetischen Untersuchungen erledigt worden sind, mögen nun unter Hinweglassung der minder wichtigen in chronologischer Reihenfolge entsprechend ihrer Bedeutung mehr oder minder ausführlich besprochen werden.

In die Zeit von 1883—1885 fällt die Veröffentlichung der glänzend durchgeföhrten Untersuchungen von Lieben und Haitinger über die Chelidonsäure und ihre stickstoffhaltigen Derivate [58.—62.].

Lerch batte 1846 für die bereits 1838 von Probst entdeckte Chelidonsäure die Zusammensetzung $C_7H_4O_6$ festgestellt. Er hat sie für drei, Lietzenmeyer für zweibasisch erklärt. Letzterer zeigte, daß außer den normalen zweibasischen Salzen auch metallreichere existieren. Diese sah er als basische Chelidonate an. Gelegentlich seiner Untersuchungen über Jodoformbildung fand Lieben, daß die Säure zu den jodoformliefernden Stoffen gehört. Dadurch hat sie zunächst sein Interesse erweckt.

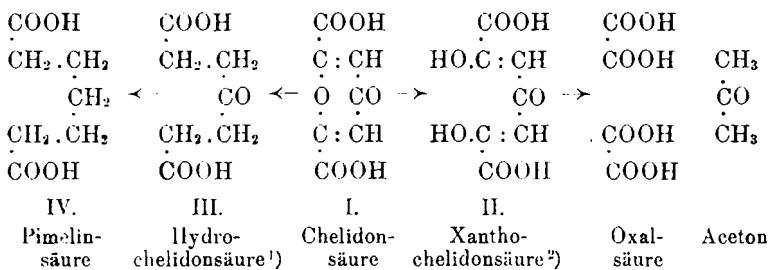
Lieben und Haitinger fanden zunächst, daß die metallreicheren Salze (Lietzenmeiers basische Chelidonate) nicht der Chelidonsäure, sondern einer ein Molekül H_2O mehr enthaltenden vierbasischen Säure $C_7H_6O_7$ zugehören, welche sie wegen der Gelbfärbung vieler ihrer Salze als Xanthochelidonsäure bezeichnen. Die Xanthochelidonsäure existiert nur in Form ihrer Salze. Beim Versuche, sie aus diesen im freien Zustande zu isolieren, anhydriert sie sich wieder zur Chelidonsäure. Diese wird in essigsaurer Lösung durch Zink, jene in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam hydriert. Die Hydrochelidonsäure, $C_7H_{10}O_5$, geht unter der Einwirkung von Jodwasserstoff bei 200° in normale Pimelinsäure über, welche auch unmittelbar aus Chelidonsäure bei Anwendung desselben Agens in größerem Überschuß gewonnen werden kann. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen aus der Hydrochelidonsäure glatt je ein Molekül Oxalsäure, Bernsteinsäure, Kohlendioxyd und Wasser. Die Hydroxanthochelidonsäure liefert mit Jodwasserstoff dieselbe Pimelinsäure wie die Chelidonsäure.

Von entscheidendem Belang für die Aufklärung der Konstitution der Chelidonsäure war ihre quantitativ durchgeführte Spaltung in Oxalsäure und Aceton¹⁾) beim Erhitzen der Chelidonsäure mit überschüssigen Lösungen von Alkali oder Erdalkali, welche durch Xanthochelidonat hindurch gemäß der Gleichung

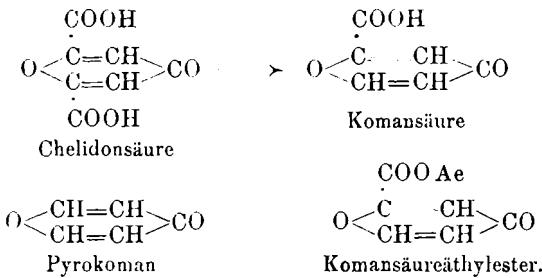


erfolgt. Diese, wie alle übrigen von Lieben und Haitinger beobachteten Umwandlungen der Chelidonsäure werden in glücklichster Weise durch die Strukturformel I veranschaulicht, welche zunächst ohne weiteres zu der der Xanthochelidonsäure II einerseits, Hydrochelidonsäure III und Pimelinsäure IV andererseits hinleitet:

¹⁾) Oxalsäure war bereits von Lerch qualitativ und das Aceton durch den Geruch nachgewiesen worden.



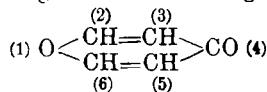
Ebenso leicht verständlich macht die Lieben-Haitingersche Formel der Chelidonsäure ihr und ihres Monoäthylesters Verhalten bei höherer Temperatur. Die Chelidonsäure zerfällt bei 220—230° unter stark verminderter Druck in CO, das indifferenten Pyrokoman, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$, und Komansäure, $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{COOH}$, während primäres Äthylchelidonat bei gleicher Temperatur ganz glatt ein Molekül CO_2 abspaltet und in Komansäureäthylester übergeht, welchen, wie auch das Pyrokoman Ost kurz vorher auf einem Umwege bereits aus der Mekonsäure gewonnen hatte. Diese Umwandlungen lassen sich in sehr anschaulicher Weise an der Hand der nachstehenden Strukturformeln überblicken:



¹⁾ Für die Hydrochelidonsäure wurde statt einer etwas abweichenden Formel, welche Lieben und Haitinger gebrauchen, jene geschrieben, welche ihr zufolge ihrer Identität mit Marckwalds Propiondicarbonsäure aus Furacrylsäure und Volhards Acetondiessigsäure aus Bernsteinsäure zukommt.

²⁾ In der Ketoform tritt uns diese Substanz als Acetondioxalsäure entgegen, welche 1891 Claisen in Form ihres Diäthylesters durch Kondensation von Diäthyloxalat und Aceton mittels Natriumäthylat synthetisch hergestellt hat. Da dieser synthetische Xanthochelidonsäureester leicht, z. B. durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure, in Chelidonsäure übergeht, erscheint auf diesem Wege durch Claisen die Synthese der Chelidonsäure bewerkstelligt und gleichzeitig der von Lieben und Haitinger erbrachte Konstitutionsbeweis bestätigt.

Für das Pyrokoman haben Lieben und Haitinger die passend gewählte Bezeichnung Pyron¹⁾ vorgeschlagen, welche sowohl an die pyrogenetische Entstehung, als auch an den Ketoncharakter der Substanz und endlich an ihre noch zu besprechenden nahen Beziehungen zum Pyridin erinnert. Legt man der Stellungsbezeichnung das Schema



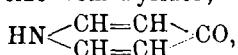
zugrunde, so erscheint die Chelidonsäure als 2.6-Pyrondicarbonsäure, die Komansäure als 2-Pyroncarbonsäure.

Durch das Pyron und die Komansäure (Pyroncarbonsäure) haben Lieben und Haitinger die Chelidonsäure in enge Beziehung zur Mekonsäure gebracht, welche ihrer Zusammensetzung und ihren Reaktionen nach eine Oxypyrondicarbonsäure ist. Da die Mekonsäure aus einem ihrer Carboxyle sehr viel leichter CO₂ abspaltet als die Chelidonsäure, so vermuten sie für dieses eine andere als die α -Stellung (zu O<). Die leichtere Kohlendioxyd-Abspaltung kann indes recht gut durch die Gegenwart des benachbarten Hydroxyls bedingt sein²⁾.

Die 2-Pyroncarbonsäure (Komansäure) verhält sich starken Basen gegenüber analog der Chelidonsäure, indem sie durch dieselben in der Kälte in eine Xanthosäure übergeführt und beim Kochen glatt zu je einem Molekül Oxalsäure, Ameisensäure und Aceton gespalten wird.

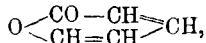
Nicht minder nützlich hat sich die Auffassung der Chelidonsäure als γ -Pyron-2.6-dicarbonsäure für das Verständnis ihres Verhaltens gegen Ammoniak und primäre Amine R.NH₂, worin R=CH₃ oder C₆H₅, erwiesen.

Es hat sich gezeigt, daß das nach Lietzenmeyer (1878) aus Chelidonsäure durch Kochen mit überschüssigem Ammoniak entstehende, von Lerch (1884) als Chelidamsäure, von Lieben und Haitinger als Ammonchelidonsäure bezeichnete Umwandlungsprodukt C₇H₅NO₅(=C₇H₄O₆ + NH₃ — H₂O) eine Oxypyridindicarbonsäure ist oder richtiger eine vom Pyridon,



derivierende Dicarbonsäure, deren Bildung aus der Pyrondicarbon-

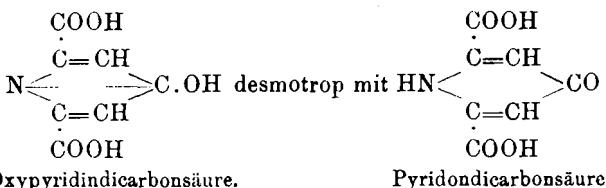
¹⁾ In der Folge wurde dieses Pyron zur Unterscheidung vom Cumalin oder α -Pyron,



als γ -Pyron bezeichnet.

²⁾ Vergl. etwa Benzoesäure und Salicylsäure.

säure leicht zu verstehen ist. Die Ammonchelidonsäure entsteht durch das vorübergehend auftretende Ammoniumxanthochelidonat hindurch. Sie ist unfähig, in eine Xanthoform überzugehen und wird selbst durch starke Basen beim Kochen nicht verändert. Daß sie dreibasisch ist, erklärt sowohl jene Formel, welche sie als einen Oxy-pyridin-Abkömmling erscheinen läßt, als auch die andere, welche sie von Pyridon¹⁾ ableitet:



In dem einen Falle ist die dritte, nur schwach wirksame Basizitäts-einheit auf ein phenolisches Hydroxyl, im anderen auf die Imidgruppe zurückzuführen.

Die Berechtigung, die Ammonchelidonsäure auf das Pyridin zu beziehen, ergibt sich aus der bei 230—250° und bei Gegenwart von Wasser schon bei 196° sich glatt vollziehenden Spaltung in 2CO_2 und Oxypyridin (Pyridon), welches durch die Zinkstaub-Destillation leicht in Pyridin übergeführt werden konnte. Ähnlich vermochten Lieben und Haitinger (1883 [59.]) die Mekonsäure, $\text{C}_5\text{H}_9(\text{OH})\text{O}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, durch die Komenaminsäure, $\text{C}_5\text{H}_9(\text{OH})(\text{O})(\text{NH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$, mit Umgehung des Oxypyridons in Pyridin überzuführen.

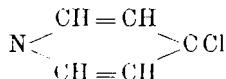
Das soeben berührte Oxypyridin verhielt sich so, als ob es Imid und kein Hydroxyl enthielte. Sein durch Jodmethyl und Kali oder auch durch Jodmethyl und nachfolgende Behandlung mit feuchtem Silberoxyd gewonnenes, übrigens mit dem durch trockne Destillation der Methyl-ammonchelidonsäure dargestellten Methyl-oxypyridin identisches Methylierungsprodukt bildet mit Jodwasserstoff bei 165° kein Jodmethyl, ist somit *N*-Methyl-pyridon.

Mittels Phosphortrichlorids wurde aus Pyridon Chlorpyridin, C_5H_4ClN , gewonnen, welches nicht in allen Eigenschaften mit dem von Ciamician und Dennstedt aus Pyrrol dargestellten Chlorpyridin übereinstimmte. Es setzt sich mit Natriummethylat zu Methoxy-pyridin²⁾ um, isomer mit dem vorher besprochenen Methylpyridon und in dieses beim Erhitzen auf 220° übergehend. Noch leichter

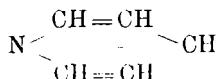
¹⁾ Ost hat die Bezeichnung Pyridon vor Lieben und Haitinger, jedoch in einem ganz anderen Sinne gebraucht.

²⁾ Im Chloroplatinat des Methoxypyridins wurde 1885 von Zeisel eine genügend stimmende Methoxylbestimmung ausgeführt.

als diese Umlagerung scheint sich die des Hydroxypyridins zu Pyridon zu vollziehen. Denn durch HJ entstand aus dem Methoxy-pyridin an Stelle des erwarteten $C_5H_4(OH)N$ das $CO=C_4H_4=NH$. Das Chlorpyridin darf wegen seines Überganges in Methoxypyridin als



angesehen werden. Da es bei 180° durch Jodwasserstoff zu Pyridin reduziert wird und auch, weil letzteres aus Pyridon entsteht, liegt es nahe, dem Pyridin statt der gewöhnlich verwendeten die Formel



zuzuweisen.

Gegen Methylamin und gegen Anilin verhält sich die Chelidonsäure ähnlich wie gegen Ammoniak. Es entstehen die entsprechenden, am Stickstoff methylierten beziehentlich phenylierten Dicarbonsäuren des Pyridons, aus welchen die zugeordneten Pyridone gewonnen wurden. Diese wie das Pyridon selbst und auch die Ammon-chelidonsäure wurden in die Dibromide übergeführt. Die Dibrom-ammonchelidonsäure lieferte durch Abspaltung von CO_2 dasselbe Dibromid, wie das Pyridon, woraus sich für die Bromatome die Stellung 3.5 ergibt. Das 3.5-Dibrompyridon erwies sich als identisch mit dem von A. W. Hofmann aus Piperidin dargestellten. Außerdem zeigten völlige Gleichheit in allen Eigenschaften das durch CO_2 -Abspaltung aus Dibrom-methyl-ammonchelidonsäure und das durch Methylierung des auf beliebigem Wege gewonnenen Dibrompyridons dargestellte Methyldibrompyridon.

Sekundäre Aminbasen wirken auf Chelidonsäure analog den Alkali- und Erdalkalibasen.

Die unentwegt festgehaltene Überzeugung, daß wahrer Fortschritt in der Naturerkennnis nur vom festen Boden der Erfahrung aus zu erhoffen sei, tritt unverkennbar und vielleicht ganz besonders in den Arbeiten Liebens über die Reduktion der Kohlensäure hervor (1895 [66.], 1897 [67.]). Wie sich dieser den Bestand der Lebewesen bedingende Prozeß in der chlorophyll-führenden Pflanzenzelle vollzieht, ist uns trotz der bestechenden Hypothese v. Baeyers in Wirklichkeit völlig unbekannt. Eine der unerlässlichen Voraussetzungen zur Erlangung sicheren Wissens über die physiologische Reduktion der Kohlensäure ist die allseitige Kenntnis ihres Verhaltens bei rein chemischen Reduktionsvorgängen.

Hierüber lagen bei Beginn der Untersuchung Liebens bloß durchaus unzureichende, teils unvollständige, teils sich widersprechende und in keinem Falle systematische Versuche vor.

Es war noch immer in sicherer Weise festzustellen, ob überhaupt Kohlensäure außerhalb der Pflanzenzelle reduziert werden könne, unter welchen Umständen dies möglich sei, ob hierbei dem Lichte irgend eine Bedeutung zukomme und welche Reduktionsprodukte auftreten.

Lieben hat wasserstoff-entwickelnde Mittel der verschiedensten Art auf rein wäßrige Lösungen von Kohlensäure, bei Abwesenheit und Gegenwart von Alkalosalzen im Dunkeln und im Lichte einwirken lassen und hierbei niemals ein anderes Reduktionsprodukt als Ameisensäure, und auch diese nur dann beobachtet, wenn der nascierende Wasserstoff auf Bicarbonate einwirkte, oder wenn sich während des Reduktionsvorganges die Bedingungen zur Bildung von Bicarbonat zusammenfanden. Nur bezüglich des sich aus Natriumamalgam und Wasser in Gegenwart von überschüssiger Mineralsäure entwickelnden Wasserstoffes mußte die Möglichkeit offen gelassen werden, daß er auch freie Kohlensäure zu Ameisensäure zu reduzieren vermöge. Unter Umständen, unter welchen andere Reduktionsmittel reichliche Mengen Ameisensäure entstehen ließen, trat deren Bildung fast nur spurenweise ein, wenn Magnesium oder platiniertes Magnesium zur Anwendung kam¹⁾. Der durch verschiedene Reaktionen erzeugte Wasserstoff übt somit anscheinend aus energetischen Gründen nicht immer die gleiche Wirkung aus. Ein Einfluß des Lichtes auf den Prozeß trat in keinerlei Weise hervor. Die von der Assimilationshypothese v. Baeyers geforderte Überführbarkeit der Kohlensäure in Formaldehyd blieb nach den Ergebnissen der Arbeit Liebens noch immer unverwirklicht.

Bei diesen Untersuchungen kamen Lieben die Beobachtungen zu-statten, welche er kurz zuvor (1893 [64.]) über die Bestimmung der Ameisensäure gemacht hatte. Damals fand er, daß sich diese durch Titration mit Kaliumpermanganat nach einem von ihm modifizierten, in der ursprünglichen Form von Péan de Saint-Gilles beschriebenen Verfahren sehr genau bestimmen lasse. Die auf der Reduktion von Mercuri- zu Mercurochlorid beruhende Methode von Scala lieferte ihm ein richtiges Ergebnis nur bei Anwendung eines

¹⁾ Im Zusammenhrnge hiernit erscheint es auffällig, daß H. J. H. Fenton (C. 1907, II, 43) CO_2 in wäßriger Lösung und auch Ameisensäure mittels Mg zu Formaldehyd zu reduzieren vermochte.

mehr als achtfachen Überschusses des Mercurisalzes und bei mindestens sechsständigem Erhitzen auf dem Wasserbade.

Die Arbeit über die Kohlensäure fand gewissermaßen ihre Fortsetzung und Ergänzung auf phytochemischem Gebiete durch die Untersuchung »Über das Vorkommen einiger einfachster Kohlenstoffverbindungen im Pflanzenreiche« (1898 [66.]). Aus frischen Blättern verschiedener Baumarten und Gräser vermochte Lieben stets Methylalkohol (z. B. 7 ccm aus 40 kg Kastanienblättern, 10 ccm aus 60 kg Wiesengras) zu isolieren, während in nicht sofort verarbeitetem Materiale daneben mehr oder weniger — unter Umständen vorwaltend — Äthylalkohol vorgefunden wurde. Letzterer war demnach erst nachträglich durch geistige Gärung entstanden. Es wurde nachgewiesen, daß Röhrzucker, in derselben Weise mit verdünnter Schwefelsäure destilliert wie die Pflanzenteile, keinen Methylalkohol entstehen läßt. Somit ist dieser regelmäßig im Laube enthalten oder entsteht während der Destillation aus von den Kohlenhydraten verschiedenen Bestandteilen desselben. Von Säuren wurden konstant Ameisensäure und Essigsäure vorgefunden. Kontrollversuche mit unterschiedlichen Kohlenhydraten ergaben, daß wenigstens ein Teil der ersten seine Entstehung der Einwirkung der kochenden verdünnten Schwefelsäure auf die im Pflanzenmateriale vorhandenen Kohlenhydrate verdankt, während die Essigsäure als solche in den Pflanzen enthalten ist. Für die Gegenwart von Propionsäure ergaben sich nur unsichere Anzeichen und auch diese nicht immer. Formaldehyd¹⁾ und Acetaldehyd konnten niemals nachgewiesen werden.

Bewegten sich auch die meisten und die besten Arbeiten Liebens auf dem Gebiete der organischen Chemie, so hat diese sein Interesse doch nicht ausschließlich in Anspruch genommen. Es liegen Abhandlungen von ihm vor, welche Thematik allgemein-chemischen Charakters behandeln, und auch solche, welche sich mit spezifisch anorganischen und analytischen Fragen befassen. Soweit er nicht bereits durch die Titel im nachfolgenden Verzeichnis der Abhandlungen Liebens ausreichend gekennzeichnet oder im vorangegangenen Teile dieser Darstellung genügend berücksichtigt ist [1., 2., 6.], sei der wesentliche Inhalt derartiger Veröffentlichungen hier in Kürze wiedergegeben.

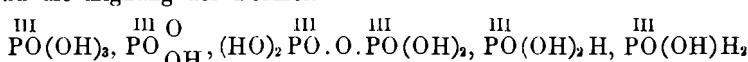
In der Erörterung der Ursache der »abnormen Dampfdichten«, welche sich an den bekannten Diffusionsversuch Pebals anknüpften,

¹⁾ Auch bis heute liegt der für die Theorie der Kohlendioxyd-Assimilation wichtige sichere Nachweis des Vorkommens des Formaldehyds in frischen, belichteten Blättern nicht vor.

und an welcher sich H. Sainte-Claire Deville und Troost, J. A. Wanklyn und Robinson, Marignac, H. Kopp, Erlenmeyer, C. Than beteiligten, stellte sich Lieben (1865 [5.]) an die Seite Pebals und Thans, indem er durch deren Versuche die thermische Dissoziation des Chlorammonium-Dampfes als erwiesen ansah und die Annahme dieser Art des Zerfalls unter Beachtung der Gesetze des chemischen Gleichgewichtes für geeignet hielt, überhaupt die Erscheinung der abnormalen Dampfdichten zu erklären, eine Anschauungsweise, welche sich bekanntermaßen in der Folge allgemeine Geltung verschafft hat, wenigstens bei den Anhängern der atomistischen Hypothese.

Als Victor und Carl Meyer die Dichte des Chlors auf der Strecke 620—1242° abnehmen, von da bis 1567° mit $\frac{2}{3}$ des Anfangswertes konstant werden sahen und infolgedessen neben anderem erwogen, ob nicht vielleicht das gewöhnliche Chloratom aus drei kleineren Atomen mit dem Atomgewichte 1/3.35.5 zusammengesetzt zu denken sei, wies Lieben (1879 [8.]) auf die nächstliegende Möglichkeit der partiellen Dissoziation von Cl_2 zu 2Cl hin.

Der von Rose aus S_2Cl_2 und SO_3 , von Rosenstiehl aus SO_2 und NaCl erhaltenen, von letzterem als Monochlorschwefelsäure, heute als Pyroschwefelsäurechlorid bezeichneten Verbindung hat Lieben (1860 [3.]) die richtige Formel $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ oder $\begin{matrix} \text{SO}_3\text{Cl} \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{matrix} \{ \text{O}$ zugewiesen, und die Eignung der Formeln



zur Erklärung der Basizität und der gegenseitigen Beziehungen der Säuren des Phosphors wurde zum ersten Male von Lieben (1861 [4.]) in Betracht gezogen.

Mit der ihm eigenen Genauigkeit sehen wir Lieben (1892 [10.]) dem vom Schwefelgehalte des Leuchtgases herrührenden Fehler bei analytischen Operationen nachgehen. Zwar ist diese auf der Bildung von Schwefelsäure aus dem verbrennenden Leuchtgase beruhende Störung schon vorher, wenn auch nicht allgemeiner, bekannt gewesen. Neu ist jedoch seine Beobachtung, daß je nach der Natur des Objektes wesentlich verschiedene, mitunter recht beträchtliche Mengen von Schwefelsäure aufgenommen werden unter sonst gleichen Umständen. Innerhalb nachstehender Reihe wird die Schwefelsäure in fallender Menge aufgenommen: alkalisch reagierende Lösungen, Lösungen der Salze flüchtiger organischer Säuren, Lösungen der Neutralsalze starker Säuren, destilliertes Wasser, schwach mit Salzsäure angesäuertes Wasser. Stärkere Salzsäure blieb während des

Abdampfens auf dem Wasserbade bemerkenswerterweise frei von Schwefelsäure. Letztere verdankt ihre Entstehung durch das Schwefeldioxyd hindurch nicht dem Schwefelwasserstoff, von welchem das Leuchtgas frei war, sondern dem Schwefelkohlenstoff-Dampfe und anderen Schwefelverbindungen im Gase. Das primär entstehende Schwefeldioxyd wird von alkalischen Lösungen begreiflicherweise stärker absorbiert, festgehalten und innerhalb derselben durch den Luftsauerstoff zu Sulfat oxydiert. Andere Lösungen nehmen das SO₂ in der Hitze entweder gar nicht auf oder lassen das aufgenommene mehr oder minder vollständig, bevor es sich oxydiert hat, während des Abdampfens entweichen.

Ist in Vorstehendem der Versuch unternommen worden, der hervorragenden Forscherarbeit Liebens gerecht zu werden, so mögen nun auch seiner Betätigung als akademischer Lehrer wenigstens einige Worte gewidmet sein.

Auch auf diesem, von ihm mit Liebe gepflegten Gebiete hat er in treuester Pflichterfüllung den gleichen Grad von idealer Auffassung und von sittlichem Ernste bekundet, wie in seiner produktiv-wissenschaftlichen Tätigkeit.

In seinem Hauptkollegium war ihm die Aufgabe gestellt, eine nach Lehrziel und Vorbildung recht heterogene Hörerschaft in die Chemie einzuführen. Da hat er mit großem Geschick die Rolle des kundigen Führers durchgeführt, welcher den Neuling auf planvoll gebahnten Wegen durch das ihm fremde Land geleitet, ihn an die Übersichtspunkte bringt und ihn von da aus belehrt über das, was im großen Bilde den Blick zunächst auf sich lenkt. Dabei ist er in weiser Beschränkung der Gefahr aus dem Wege gegangen, den Neophyten durch eine Überfülle von Einzelheiten zu verwirren und zu erdrücken. Sein formvollendetes freier Vortrag hielt die Aufmerksamkeit seiner Hörer rege und ließ trotz des manchmal trocknen Gegenstandes nie das Gefühl der Ermüdung aufkommen. Obwohl gänzlich frei von Popularitätssucht, ist es ihm nie schwer gefallen, das Vertrauen der akademischen Jugend zu gewinnen. Ist es ihm doch, wie die Adresse der Turiner Studenten beweist, in einem recht kritischen Falle gelungen, durch seine Art, sich als Lehrer und Menschen zu geben, selbst ausgesprochene Feindseligkeit bei seinen leicht erregbaren südländischen Hörern zu besiegen und schließlich in warme Sympathie zu verkehren.

Als nächst höhere Stufe des chemischen Unterrichts galt ihm neben Spezialvorlesungen die Laboratoriumsarbeit und das Studium

der Originalliteratur. Letzteres suchte er unter anderem durch Einrichtung eines Konversatoriums mit Referierübungen zu fördern. Damit verfolgte er auch den Zweck, seine jungen Chemiker zur gewandten Handhabung des literarischen Apparates, zur erweiterten Urteilsfähigkeit in Bezug auf die Fragestellung, die Methoden und die Ergebnisse chemischer Forschung, zur erschöpfenden Durcharbeitung abgegrenzter Teilgebiete, zum Erfassen von nicht ganz zutage liegenden Zusammenhängen, zur Kritik, endlich auch zur klaren und wohlgeordneten Reproduktion zu erziehen und in ihnen das Interesse für wissenschaftliches Schaffen zu wecken und rege zu halten.

Im Laboratorium zeigte sich Lieben stets bereit, die vorgesetztenen Schüler an seiner Erfahrung teilnehmen zu lassen und ihnen seine durch die sonstigen Bürden seines Amtes stark beanspruchte Zeit zu opfern. Erst als die Beschwerden höheren Alters seine Mobilität zu beeinträchtigen begannen, verstand er sich zu einer Einschränkung seines täglichen Rundganges durch das Laboratorium. Die im Wiener Institute von Jahr zu Jahr sich mehrenden jungen Forscher fanden bei Lieben für ihre Arbeiten stets lebhaftes Interesse, willigen Rat und mannigfache förderliche Anregung. Wie dies auch sonst üblich, liebte er es, in je einer Reihe von Dissertationen zusammengehörige Einzelprobleme bearbeiten zu lassen, deren Zusammenfassung sich zur Lösung von Fragen höherer Ordnung verwerten ließ. Die überwiegende Zahl von Abhandlungen, welche aus den von Lieben geleiteten Laboratorien, insbesondere aus dem Wiener Institut unter dem Namen Anderer erschienen sind, sind von solcher Art. Sie bilden mit den von Lieben selbst veröffentlichten Zusammenfassungen und mit den sich aus diesen ergebenden Betrachtungen ein bleibendes Dokument dieser Art seiner Tätigkeit.

Mit der ihm eigenen Liberalität hat jedoch Lieben jüngeren Forschern nicht verwehrt, in seinem Laboratorium ihre eigenen Wege zu gehen und ihnen, soweit es möglich war, hierbei die Mittel des Instituts gerne zur Verfügung gestellt. So finden sich denn unter den aus Liebens Laboratorium hervorgegangenen Arbeiten nicht wenige, welche er in dieser Weise gefördert hat, ohne geistigen Anteil an ihnen zu haben. Als die bekannteste unter diesen Leistungen sei hier die Spaltung des Didyms zu Praseodym und Neodym durch Auer v. Welsbach genannt. Mit ihr steht in ursächlichem Zusammenhang Auers Erfindung des Gasglühlichtes, an deren weiterer Entwicklung auch der frühere Mitarbeiter Liebens, Ludwig Haitinger, hervorragend beteiligt ist.

Dieser Rückblick auf ein abgeschlossenes, doch fortwirkendes und vorbildliches Forscherleben mag in die tief empfundenen Worte des Dankes und des Abschiedes ausklingen, die am offenen Grabe Liebens einer seiner Schüler und Freunde für Viele gesprochen hat:

•Dein langes Leben, reich an Arbeit und Erfolg, war geweiht der Erforschung eines Teiles jenes unwandelbaren und doch stets wechselnden Naturgeschehens, dessen ewiger Rhythmus ist: Werden und Vergehen. Die Wandlung der Stoffe, ihr Werden und Vergehen zu verfolgen und sinnvoll zu deuten, war Dein heißes Bemühen, Deiner Mühe Lohn tieferer Einblick in das Wirken und Weben des Stofflichen, eine unerlässliche Voraussetzung für weitergehende Naturerkenntnis.

Es war Dir gegeben, vielen ein Führer zu sein auf der Forschung verschlungenen, anfänglich dunklen Wegen, die — schrittweise sich erhelltend und erhebend — dem Lichte zustreben und einem hohen Ziele. Du warst ein Pfadfinder und ein sicherer Führer.

Das rein Menschliche in Dir ist darob nicht zu kurz gekommen. Das Gute, Edle und Schöne waren die Leitsterne Deines Lebens und Manchem, der lernend Dir zu Füßen gesessen, bist Du ein lieber Freund geworden und geblieben.

Das unerbittliche Gesetz des Vergehens, dem wir alle uns beugen müssen, es hat nun auch Dein Leben geendet. Nur das körperliche. Dein Wirken sichert Dir ein dauerndes Dasein höherer Art.

Im Namen der Vielen, die Du geführt und unterwiesen und an Deiner Arbeit hast teilnehmen lassen, im Namen Deiner Freunde aus dieser großen Schar, spreche ich nun das schwere letzte Wort des Dankes und des Abschiedes.

Adolf Lieben! Dein Vergängliches, es ruhe sanft, bis es mählich wieder eingefügt ist ins endlose Ganze, aus dem es gekommen, das vergehend schafft und schaffend vergeht. Dein Geistiges, es lebt weiter als kraftvoll sprießender Keim neuen Werdens — Fahre wohl!*

S. Zeisel.

Verzeichnis der Publikationen Adolf Liebens.

(Nach dem Inhalte geordnet.)

I. Aus dem Gebiete der anorganischen und der allgemeinen Chemie.

1. Über die Ursache der plötzlichen Erstarrung übersättigter Salzlösungen, Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien 12, 771, 1087 [1854].
2. Über die Homogenität der Lösungen, A. 101, 77; i. Ausz. J. pr. [1] 120, 445 und C. 1857, 367.
3. Sur l'acide sulfurique monochloré d. M. Rosenstiehl, Rép. chim. pure 4, 90 [1862].

4. Note sur la constitution des acides du phosphore, A. ch. [3] **63**, 92 [1861].
5. Sur les densités de vapeurs dites anomalies, Bl. [2] **3**, 90; Journ. de pharm. et de chim. [4] **1**, 369 [1865].
6. Notiz über den Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und den Siedepunkten, Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien, Anzeiger **7**, 161 [1870].
7. Über Eisenoxyduloxyd, Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien II. Abt. **66**, 195 [1872].
8. Sur la densité du chlore à température élevée, C. r. **89**, 353 [1879].
9. Relazione sulle analisi di 4 acque potabili mandate del municipio di Torino, G. **10**, 86 [1880].
10. Über eine Fehlerquelle bei chemischen Operationen infolge Verwendung von Gasflammen, Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien **101**, II. Abt. b. 296; M. **13**, 286 [1892].

II. Arbeiten aus dem Gebiete der organischen Chemie.

A. Synthetisch-chemische Arbeiten und mit solchen Zusammenhängendes.

11. (In Gemeinschaft mit A. Bauer.) Über eine neue Reihe zur Gruppe der Äther gehöriger Verbindungen, Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien **45**, 549; i. Ausz. A. **123**, 130; A. ch. [3] **66**, 497; Bl. **1862**, 50; Rép. chim. pure **5**, 28; Z. Chem. Pharm. **1862**, 309; C. **1863**, 245 [1862].
12. Sur la substitution de l'hydrogène de l'éther par le chlore, l'éthyle et l'oxéthyle, C. r. **59**, 445; Bl. [2] **2**, 449; A. **133**, 287; Z. Chem. Pharm. **1864**, 579; J. pr. [1] **93**, 188; C. **1865**, 319; Sill. Am. J. [2] **39**, 95 [1864].
13. Synthese von Alkoholen mittels gechlorten Äthers (vorläufige Anzeige), Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien **54**, 225; A. **141**, 236 [1866].
14. Synthese von Alkoholen mittels gechlorten Äthers. I. Über den gechlorten Äther und seine Derivate; Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien **56**, 611; A. **146**, 180 [1868].
15. Synthese von Alkoholen mittels gechlorten Äthers. II. Äthylierter Äthylalkohol, Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien **59**, 63; A. **150**, 87 [1869].
16. Synthese von Alkoholen mittels gechlorten Äthers. III. Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien **71**, 715; A. **178**, 1 [1875].
(17—24 in Gemeinschaft mit A. Rossi.)
17. Sur l'alcool butylique primaire et normal, C. r. **68**, 1561; A. **152**, 360; B. **2**, 429 [1869].
18. Sur l'alcool amylique primaire et normal, C. r. **71**, 369 [1870].
19. Über den normalen Butylalkohol, A. **158**, 137; G. **1** [1871].
20. Umwandlung von Ameisensäure in Methylalkohol, A. **158**, 107; G. **1**, 164; Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien **63**, 2. Abt., 392 [1871].
21. Über normale Valeriansäure, A. **159**, 58; G. **1**, 239 [1871].
22. Über normalen Amylalkohol und Capronsäure, A. **159**, 70; G. **1**, 314 [1871].

23. Zur Kenntnis der normalen Butylverbindungen und des normalen Valeriansäureesters, A. 165, 109; G. 3, 20 [1872].
 24. Zur Abwehr, A. 165, 138 [1873].
 25. Zur Kenntnis der normalen und der gewöhnlichen Capronsäure, A. 165, 118; G. 3, 27 [1873].
 26. (In Gemeinschaft mit E. Paternò.) Über die trockne Destillation des ameisensauren Kalks, A. 167, 293; G. 3, 290 [1873].
 27. Über die in roher Gärungsbuttersäure enthaltene Capronsäure, A. 170, 89; Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien 68, 193 [1873].
 28. (In Gemeinschaft mit G. Janecek.) Über normalen Hexylalkohol und normale Önanthylsäure, Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien 75, 345; A. 187, 126 [1877].
 29. Einwirkung schwacher Affinitäten auf Aldehyd, Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien 41, 649; A. Suppl. 1, 114 [1860].
 30. Über Darstellung von Crotonaldehyd, M. 13, 519 [1892].
 (31—36 in Gemeinschaft mit S. Zeisel.)
 31. Über Crotonaldehyd und seine Homologen. (Vorläufige Mitteilung.) B. 12, 570 [1879].
 32. Kondensationsprodukte der Aldehyde und ihre Derivate. I. Crotonaldehyd und seine Derivate. Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien 82, 2. Abt. 960; M. 1, 818 [1880].
 33. Kondensationsprodukte der Aldehyde und ihre Derivate. II. Methyläthylacrolein und seine Derivate, Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien 87, 2. Abt. 110; M. 4, 10 [1883].
 34. Über Kondensationsprodukte der Aldehyde und ihre Derivate. Konstitution des Butyrychlorals, Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien 88, 2. Abt. 205; M. 4, 531 [1883].
 35. Kondensationsprodukte der Aldehyde und ihrer Derivate. IV. Tiglinaldehyd und seine Derivate, M. 7, 53 [1886].
 36. Reduktion des Crotonchlorals, M. 1, 840 [1880].
 37. Über die durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Aldehyde entstehenden zweiwertigen Alkohole, M. 17, 68 [1896].
 38. Über Kondensation dsr Aldehyde, M. 22, 289 [1901].
 39. Über die Einwirkung verdünnter Säuren auf Glykole, M. 23, 60 [1902].

B. Arbeiten anderer Art.

40. Über den Milchzucker, Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien 18, 180 [1856].
 41. De l'action du chlore sur l'alcool aqueux, C. r. 44, 1345; A. ch. [3] 52, 318; A. 54, 114 [1857].
 42. Über die Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol, B. 3, 907 [1870].
 43. Recherches sur l'aldéhyde, C. r. 46, 662; A. 106, 336 [1858].
 44. Notiz über Äthylidenoxychlorid, A. 178, 43 [1875].
 45. De l'action du chlore sur l'éther, C. r. 48, 647; A. 111, 121 [1859].
 46. Action de l'oxyde de carbone sur l'éthylate de sodium, Rep. chim. pure 1, 378; A. 112, 326 [1859].

47. Sulla costituzione dei carburi d'idrogeno C_nH_{2n} , Giorn. di Scienze Naturali ed Economiche, Palermo 2, 189 [1866].
48. (In Gemeinschaft mit G. Piccolo.) Studi sul corpo luteo della vacca, Giorn. di sc. nat. ed econ. Palermo 2, 258 [1866].
49. Methode zur Umwandlung organischer Chlorverbindungen in Jodverbindungen, Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien 58, 2. Abt. 210; A. ch. [4] 15, 447 [1868].
50. Über Jodbenzyl, Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien 59, 2. Abt. 645; J. pr. 107, 119 [1869].
51. Einwirkung von unterchloriger Säure auf Butylen, Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien 59, 2. Abt. 563; A. 151, 121 [1869].
52. Di un metodo per scoprire l'alcoole mediante la sua trasformazione in iodoformio, Atti dell'accad. d. sc. di Torino 4 [1869].
53. Über Entstehung von Jodoform und Anwendung dieser Reaktion in der chemischen Analyse, A. Suppl. 7, 218; Nachschrift hierzu, ibid. 377 [1870].
54. Alkohol geht in den Harn über, A. Suppl. 7, 236 [1870].
55. Verhalten des Äthers in Berührung mit verschiedenen Substanzen, A. 165, 134 [1873]. Siehe hierzu eine Notiz in B. 4, 758 [1871].
56. Über festes Benzoylchlorid (Notiz), A. 178, 43 [1875].
57. Über Verbindungen von Chlorcalcium mit fetten Säuren, Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien 82, 2. Abt. 1255 [1880].
- (58–62 in Gemeinschaft mit L. Haitinger.)
58. Untersuchungen über Chelidonsäure, Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien 87, 2. Abt. 707 und 827; B. 16, 1259 [1883].
59. Notiz über die Umwandlung von Mekonsäure in Pyridin, B. 16, 1263 [1883].
60. Notiz über die stickstoffhaltigen Derivate der Chelidonsäure, B. 17, 1507 [1884]; 18, 929 [1885].
61. Untersuchungen über Chelidonsäure. I., Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien 90, 2. Abt. 66; M. 5, 339 [1884].
62. Untersuchungen über Chelidonsäure. II., Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien 91, 2. Abt. 85; M. 6, 279 [1885].
63. Bemerkungen zu Kachlers Abhandlung über trockne Destillation von Silbersalzen organischer Säuren, B. 25, 1188 [1892].
64. Über Bestimmung der Ameisensäure, Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien 102, II. b 102; M. 14, 746 [1893].
65. Bemerkungen über die Konstitution der fetten Säuren und die Löslichkeit ihrer Salze, Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien 103, II. b; M. 15, 404 [1894].
66. Über Reduktion der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur, Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien 104, II. b; M. 16, 211 [1895].
67. Über Reduktion der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur, II, Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien 106, II. b; M. 18, 582 [1897].
68. Über das Vorkommen einiger einfachster Kohlenstoffverbindungen im Pflanzenreiche, Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien 107, II. b; M. 19, 333 [1898].

69. Über die Einwirkung von Säuren auf Pinakone, Sitzungsber. d. k. Akad. d. W. Wien 113, II. b; M. 26, 35 [1905].

III. Sonstige Veröffentlichungen.

Populäre Vorträge, gehalten im Vereine zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse in Wien:

Über die Gärung [1862].

Generatio aequivoca [1863].

Ein Einblick in die Werkstätte chemischer Forschung [1892].

Für die Deutsche Chemische Gesellschaft:

Korrespondenzen aus Turin, B. 3, 93, 203, 366, 913 [1870]; 4, 411, 756 [1871].

Mitteilungen aus dem Prager und dem Wiener Universitätslaboratorium, ibid. 8, 1017 [1875].

Einleitender allgemeiner Bericht über die chemische Industrie auf der Wiener Weltausstellung [1873].

Anton Schrötter, eine Lebensskizze, B. 9, 90 [1876].

Rede zum Gedächtnis von L. Barth von Barthenu, gehalten im Namen der philosophischen Fakultät d. k. k. Universität zu Wien am 25. April 1891.

Robert Bunsen, ein Nachruf. Feuilleton der Neuen Freien Presse vom 23. August 1899.