

# CARL LIEBERMANN.

---

## I. Persönlicher Teil.

Mit Carl Liebermann ist ein hervorragender Forscher dahingegangen, dessen Name immer mit an erster Stelle genannt zu werden verdient, wenn man an die praktisch wichtigsten Errungenschaften der synthetischen organischen Chemie erinnert, ein erfolgreicher Lehrer, der eine zahlreiche Schülerschar herangebildet und zu selbständigem wissenschaftlichen Forschen erzogen hat, eine zielbewußte Persönlichkeit, die, speziell mit dem chemischen Leben Berlins während eines halben Jahrhunderts eng verknüpft und seit Begründung der Deutschen Chemischen Gesellschaft dieser angehörend, zu ihrer Förderung und Erstarkung die besten Kräfte eingesetzt hat.

Liebermanns Wirken als akademischer Lehrer und als produktiver Chemiker hat sich nicht wechselvoll auf verschiedenen Schauplätzen betätigt. Obgleich ihm mehrfach die Gelegenheit geboten war, einem ehrenvollen Ruf nach auswärts zu folgen, ist er seiner Vaterstadt und dem einmal lieb gewonnenen Wirkungskreis treu geblieben. Dadurch ist er zu einer typischen Erscheinung in dem heimischen Chemikerkreise geworden. Mit ihm ist uns wieder einer der vorbildlichen Männer genommen, die durch ihre Wirksamkeit die glänzende Epoche chemischen Aufschwungs mit einleiteten, welche die zweite Hälfte des vorigen Jahrhunderts in Deutschlands kennzeichnet, und deren Andenken pietätvoll und dankbar zu bewahren, eine Ehrenpflicht der deutschen Fachgenossen ist.

Carl Liebermann entstammt dem Hause des angesehenen Industriellen, späteren Geheimen Kommerzienrats Benjamin Liebermann, eines eingesessenen Berliners vom alten Schlag, der die in seinem Besitz befindliche, seinerzeit in der Köpenicker Straße gelegene Dannenbergsche Kattunfabrik zu hoher Blüte zu bringen verstanden hat und der sein langes und tätiges Leben nicht nur seinem Beruf, sondern daneben auch den städtischen Interessen



*C. Liebermann*

unausgesetzt pflichttreu widmete. Der Vater Liebermann hat ein hohes Alter erreicht. Als er 1901 die Augen schloß, hatte der Sohn schon die Höhe des Lebens überschritten. Diesem hat der erfahrene väterliche Rat ungewöhnlich lange zur Seite gestanden, und dem Vater ist das seltene Glück zuteil geworden, sich der reichen Erfolge des Sohnes voll erfreuen zu dürfen.

Carl Liebermann wurde am 23. Februar 1842 in Berlin geboren und erhielt die jener Zeit übliche sorgfältige Erziehung. Nachdem er den ersten Unterricht auf der Grützmacherschen Knabenschule erhalten hatte, trat er in die Quarta des durch seine hervorragenden pädagogischen Erfolge bekannten Gymnasiums zum Grauen Kloster ein, das er im Alter von 17½ Jahren, Herbst 1859, mit dem Reifezeugnis verließ. Dem Abiturienten war die damals noch seltene Auszeichnung der Befreiung von der mündlichen Prüfung zuerkannt worden.

Liebermann war also ein guter und fleißiger Schüler, der den hohen Anforderungen des strengen Gymnasialunterrichts voll gerecht geworden ist. Es hat seine Entwicklung zum Chemiker auch weder gehemmt noch geschädigt, daß die Ausbildung des jugendlichen Geistes wesentlich auf Grundlage der Beschäftigung mit den alten Sprachen erfolgte, während Talent und Neigung zu den Naturwissenschaften sich zunächst nur in seinen sparsamen Mußstunden betätigen konnten. Denn die Anforderungen eines Gymnasiums alten Stils nahmen die Kraft der Schüler stark in Anspruch. Im hastenden Leben der großen Stadt machte sich das besonders geltend. Daher wurde von den Eltern dafür gesorgt, daß die Schulferien für die Entwicklung des Körpers und besonderer Interessen des Knaben ausgenutzt werden konnten.

Der Vater besaß u. a. bei Sprottau in Schlesien die Maschinenfabrik Wilhelmshütte, zu der ein großer, vom Bober durchflossener Park gehörte. Hier wurde in den Ferien gern Aufenthalt genommen und damit dem in der Entwicklung begriffenen Knaben Gelegenheit geboten, fern vom Großstadtgetriebe sich in ländlicher Umgebung in der freien Natur zu ergehen. Dort wurden auch Wanderungen in das nahe Gebirge unternommen, der Schwimmsport, mit Vorliebe aber die Reitkunst, geübt. Dafür stand dem Knaben ein eigenes Ponny zu Gebote, an dem der junge Reiter seine besondere Freude hatte. Als die Anforderungen der Schule sich immer gebieterischer geltend machten, wurde allerdings diesen sportlichen Vergnügungen ein Ende bereitet. Charakteristischer Weise aber nicht etwa infolge väterlichen Machtspruches, vielmehr war es der Knabe selbst, der den Verkauf des ihm so lieben kleinen Pferdes erbat, weil er durch seine Liebhaberei zu sehr von der

Arbeit abgelenkt würde. Das Gefühl der Pflicht siegte schon früh über den Hang zum Vergnügen. Diese Strenge gegen sich selbst ist ein hervorstechender Zug in Carl Liebermanns Charakter geblieben. Sie hat seinem Wesen große Festigkeit, aber auch eine gewisse Herbheit verliehen, die nicht immer gerecht beurteilt worden ist.

Nach dem Plan des Vaters sollte Carl nach absolvierter Schule möglichst bald in die Fabrik eintreten, um sich in den Betrieb hineinzufinden und später einmal das Werk als Leiter zu übernehmen. Die Wünsche des Sohnes entwickelten sich jedoch nicht in dieser Richtung, und bald strebte er wesentlich anderen Zielen zu. Er ließ sich nach abgelegtem Abiturium zunächst an der Universität für Kunstgeschichte einschreiben. Das entsprang allerdings wohl nur einem allgemeinen Bildungsbedürfnis, keiner tieferen Neigung. Schon im zweiten Semester war er vielmehr für das Studium der Naturwissenschaften, und speziell der Chemie entschlossen, und im Frühjahr 1861 bezog er die Universität Heidelberg, wohin der Ruf Bunsens, der sich namentlich nach der jüngst bekanntgewordene Entdeckung der Spektralanalyse weit verbreitete, Schüler aus der ganzen Welt zog.

Die neue Richtung des Studiums nach Seite der Chemie war dem Vater auch durchaus genehm; denn er sah darin eine gute Vorbereitung für den Sprößling, damit dieser später einmal, mit guten chemischen Kenntnissen ausgerüstet, als Kolorist in der Fabrik tätig sein könnte.

Das Studium wurde in Heidelberg eifrig in Angriff genommen und in Bunsens Laboratorium fleißig gearbeitet. Indes, dem Zauber Alt-Heidelberger Burschenlebens konnte der junge Student sich dabei doch nicht entziehen. Er wurde aktiv bei der Allemannia, genoß in vollen Zügen die Freiheit und Schönheit des dortigen Lebens, nahm bei Gesang und Rebensaft teil an den Freuden studentischen Treibens, stand seinen Mann auf der Mensur und wurde ein begeisterter Anhänger der Ideen, die der Verwirklichung des Traums eines einigen deutschen Vaterlandes zustrebten, wofür die schwarz-rot-goldenen Farben seiner Verbindung als Symbol galten. Warme Vaterlandsliebe hat ihn aber nicht nur im jugendlichen Begeisterungsrausch erfüllt, sie lebte bis zur Todesstunde in seinem Herzen.

Wie es bei den Ferienfreuden der Schulzeit gegangen war, so fühlte Liebermann auch in den Freuden des Heidelberger Studentenlebens bald eine Gefahr für den Ernst der Studien und die richtige Erfüllung seiner Lebensaufgabe. Der Heidelberger Aufenthalt wurde

daher Ostern 1862 abgebrochen und die süddeutsche Universität mit Berlin vertauscht. Hier erst faßte er dauernd feste Wurzeln.

Bekanntlich war es derzeit für einen Studierenden der Chemie sehr schwer, in Berlin eine geeignete Arbeitsstätte zu finden. Ein Universitätslaboratorium im heutigen Sinne gab es noch nicht. In den völlig unzulänglichen Räumen, die Mitscherlich in der Cantianstraße (hinter dem alten Museum) inne hatte, konnten Schüler nicht aufgenommen werden. Ebenso wenig bei H. Rose. Dagegen unterhielt Sonnenschein (mit Schneider) ein am Hegelplatz, hinter der Universität, gelegenes Privatlaboratorium, in dem Studierende der Chemie und der Pharmazie Aufnahme fanden.

Sonnenschein war ein sehr guter Analytiker und Verfasser eines vortrefflichen Leitfadens der analytischen Chemie, bei dem man sehr viel hätte lernen können, wenn er sich dem Unterricht persönlich gewidmet haben würde. Das traf aber leider schon zu Liebermanns Zeit nicht zu.

Als Verfasser dieser Zeilen einige Jahre später in demselben Laboratorium Unterkunft fand, war der Unterricht ganz einem Assistenten übertragen, den ein starkes Sprachhindernis zwang, mündlicher Unterweisung möglichst aus dem Wege zu gehen. Man war auf Sonnenscheins Leitfaden angewiesen und mußte sich mit der gegebenen Arbeitsmöglichkeit dankbar abfinden. Das Arbeitszimmer bestand aus einem nicht, oder beim herrschenden kalten Winter jedenfalls nur ganz unzulänglich, heizbaren Raum, dessen asphaltierter und daher eiskalter Fußboden ein längeres Verweilen sehr empfindlich machte. In der Mitte des Zimmers befand sich ein großes Ausgußbecken und die einzige Wasserversorgung. Dahin mußte man sich vom Arbeitsplatz immer begeben, wenn ein Reagensgefäß zu entleeren und zu spülen war. Die wenigen Abzugsnischen des, natürlich nicht ventilierten, Raums waren nicht selten für Aufbewahrung von Leichenteilen in Anspruch genommen, deren Untersuchung Sonnenschein als viel beschäftigtem gerichtlichem Chemiker oblag.

Nachdem Liebermann zwei Jahre bei Sonnenschein gearbeitet hatte, siedelte er im Herbst 1863 in Baeyers Laboratorium über.

Baeyer hatte am 1. Oktober 1860 in der Gewerbe-Akademie in der Klosterstraße ein „organisches“ Laboratorium aufgetan, während Rammelsberg einem ausschließlich für unorganische Chemie bestimmten Laboratorium an derselben Anstalt vorstand. Obgleich anfangs naturgemäß nur recht schwach besucht, fing der Ruf des Baeyerschen Laboratoriums bereits an, sich zu verbrei-

ten, und es war für den strebsamen, fortgeschrittenen jungen Berliner Chemiker gegeben, dort weitere Ausbildung zu suchen. Nach der kümmerlichen Arbeitsgelegenheit bei Sonnenschein konnte es nicht fehlen, daß dem dorthin Übergesiedelten das nach unseren heutigen Begriffen recht einfache und bescheidene neue Laboratorium sehr behaglich, ja fast elegant erschien (s. Ad. Baeyer: Erinnerungen aus meinem Leben, S. VIII in Ad. v. Baeyers gesammelten Werken).

Der Anschluß an Baeyer ist für Liebermanns ganze Entwicklung von bestimmendem Einfluß geworden, und Liebermann hat stets innige Dankbarkeit dafür bewahrt, daß sein guter Stern ihn diesem bedeutenden Lehrer zugeführt hat, der bald zu einem Freunde wurde, dem er bis zum Tode fest verbunden geblieben ist. Baeyers Scharfblick hatte das Talent des neuen Schülers schnell erkannt, und er war ihm in jeder Hinsicht förderlich. Schon bald konnte die Promotionsarbeit begonnen werden, und am 25. März 1865 hat Liebermann auf Grund einer Abhandlung: „De Allyleno atque nonnullis, quae inde proficiscuntur, connubiis“ promoviert. Die Arbeit, während deren Verlauf Liebermann den Propargyläther selbständig entdeckte, ist Baeyer und dem damaligen bekannten Physiker G. Magnus gewidmet, womit der Verfasser den Dank, den er beiden Lehrern für seine Ausbildung schuldete, zum Ausdruck gebracht hat.

Nachdem die akademische Würde erreicht war, fügte sich Liebermann nunmehr dem Wunsche des Vaters und ging Herbst 1865 in die Technik. Bei der großen Firma Koechlin, Baumgarten & Co. in Mühlhausen i. E., dem Sitz der damals berühmtesten Färbereien und Druckereien, sollte er sich als Kolorist ausbilden. In Mühlhausen erlernte er auch gründlich die Färberei, wobei es sich in erster Linie um die Krappfärberei handelte, die hinsichtlich der Ökonomie und der Schönheit des zu erreichenden Resultats damals noch manche schwierige Probleme bot. Neu eingeführte Krappfarbstoff-Präparate waren gerade in ihrer Anwendbarkeit auszuprobieren, und in der Bibliothek der Société Industrielle de Mulhouse wurde die gesamte wissenschaftliche und technische Literatur der Krappfarbstoffe von Liebermann eingehend studiert.

Aber Liebermann fand in seiner Beschäftigung keine rechte Befriedigung. Er hatte sich innerlich schon von der Technik abgewandt und der reinen Wissenschaft verschrieben. Wie ihm das zu klarem Bewußtsein kam, hat er selbst gelegentlich in folgender Weise erzählt: „Als ich eines Tages auf einer Kirchweih in Dornach bei Mühlhausen eine Schar alter Bauernweiber die krapprosa

Brusttücher unserer Fabrik tragen sah, die meinem Freunde, unserem Koloristen, seine schöne Stellung in der Fabrik gekostet hatten, weil das Rosa etwas zu blaustichig ausgefallen und deshalb nicht gut verkäuflich war, wurde ich mir klar darüber, daß die Praxis nichts für mich sei, weil ich in der Beschäftigung mit solchen Fragen meinen Lebenszweck nicht erblicken konnte.“

Immerhin fügte sich Liebermann dem Vater soweit, daß er im Herbst 1866 für ein Jahr in die Berliner Fabrik eintrat. Aber im Herbst 1867 gab er die praktische Laufbahn endgültig auf und siedelte wieder in das Laboratorium seines verehrten Lehrers Baeyer über, nun fest entschlossen, sein Leben ganz der wissenschaftlichen Arbeit zu weihen. Von da an ist Liebermanns Name fast ein halbes Jahrhundert hindurch mit dem Laboratorium der damaligen Gewerbe-Akademie, jetzigen Technischen Hochschule, verknüpft geblieben und wird ihm auch in aller Zukunft zur Zierde gereichen. Es erfüllte sich prophetisch ein Wort Baeyers, der seinerzeit bei der Doctordisputation den jungen Promovenden unerwartet mit ehrender lateinischer Ansprache ausgezeichnet und als „decus laboratorii“ begrüßt hatte.

In Baeyers Laboratorium fand Liebermann bei seinem Wiedereintritt die günstigsten Schaffensbedingungen vor. Dem genialen, jugendfrischen Chef war 1866 Carl Graebe als Assistent zur Seite getreten, und unter der anregendsten Leitung entfalteten die Praktikanten eine erfolgreiche Tätigkeit. In der ersten Zeit nach Liebermanns Eintritt waren seine Laboratoriumsgenossen E. Ador, C. Borgmann, O. Born, P. Caspari, C. Heintzel, N. Ljubawin, E. Ludwig, O. Schultzen, K. Ulrich, als Privatdozenten: H. L. Buff und W. Weil; zeitweilig arbeiteten im Laboratorium auch O. Liebreich und C. Scheibler. Einen besonderen Einfluß auf die Entwicklung Liebermanns gewann Graebe. Liebermann selbst spricht sich folgendermaßen über ihn aus: „Graebe besaß alle Eigenschaften eines guten Assistenten in hervorragendem Maße. Ausgedehntes Wissen, großes experimentelles Geschick, ausgesprochenes Lehrtalent, Lust, sich mit den Lernenden zu beschäftigen.“ Da viele der damaligen Praktikanten über den Doktor hinaus waren und nach wissenschaftlichen Stellungen strebten, so bildete sich bald ein geschlossener Kreis, in dessen Mittelpunkt Graebe stand. Dieser Freundeskreis, in den Liebermann gern aufgenommen wurde, hielt auch außerhalb des Laboratoriums zusammen. Meist wurden die Mahlzeiten in einem dem Laboratorium nahegelegenen Restaurant gemeinsam eingenommen, was Gelegenheit zum Austausch von Gedanken gab, die sich auch auf Dinge erstreckten, die nicht die Chemie zum

Gegenstand hatten. Bald wurde Liebermann durch Aufnahme einer gemeinsamen Arbeit zwecks Erforschung und Synthese des Alizarins mit Graebe besonders eng verbunden, und die glänzenden Erfolge dieser Zusammenarbeit haben es bewirkt, daß beider Namen unzertrennlich in der Erinnerung der Chemiker fortleben werden. Graebe war vom Studium der Chinone ausgegangen, dessen Resultat er gerade auf der Naturforscherversammlung in Frankfurt a. M. 1867 mitgeteilt hatte. Er war dabei zu der Überzeugung gelangt, daß das Alizarin auch als ein Chinon zu betrachten sei. Liebermann seinerseits hatte durch die praktische Beschäftigung in Mühlhausen spezielles Interesse für das Alizarin mitgebracht und gedachte, eine Untersuchung eines Präparats von „Extrait Pernod“, dessen er sich in der Färberei zu bedienen gelernt hatte, in Angriff zu nehmen. So fanden sich die beiden jungen Chemiker schnell zu einer gemeinsamen Untersuchung zusammen, die alsbald zu den günstigsten Ergebnissen führte.

Durch Anwendung der Baeyerschen Zinkstaub-Reaktion auf das Alizarin erkannten sie bereits Anfang des Jahres 1868 das Alizarin als Abkömmling des Anthracens. Nachdem sie durch Vermittlung von C. A. Martius in den Besitz von fast 500 g dieses damals noch schwer erhältlichen Kohlenwasserstoffs gelangt waren, ging die Untersuchung schnell vorwärts. Schon im Januar 1869 war die Synthese des Alizarins durch das Brom-anthrachinon hindurch fertiggestellt. Bei der Arbeit haben sich beide Chemiker auf das glücklichste ergänzt. Kein Mißton hat ihre gemeinsame Arbeit und die geschlossene Freundschaft gestört, obgleich bald auch materielle Interessen bei dem Fortgang der Untersuchung ins Spiel kamen.

Die enorme praktische Bedeutung der ihnen gelungenen künstlichen Herstellung des Alizarin-Farbstoffes lag auf der Hand. Es galt nun, die Ausnutzung der wissenschaftlichen Errungenschaft durch Patente zu schützen. Damit brach eine Zeit unruhiger und zum Teil aufreibender Tätigkeit an. Nicht nur angespannte Laboratoriumsarbeit, auch Reisen und namentlich eine ausgedehnte und fortgesetzte Korrespondenz waren notwendig geworden, nachdem man sich zwecks technischer Verwertung der wichtigen Erfindung mit der Badischen Anilin- und Sodafabrik ins Einvernehmen gesetzt hatte. Dort begann Caro sich an den Versuchen zu beteiligen, die auf Übertragung der künstlichen Alizarin-Darstellung in die Praxis abzielten, und er erkannte, daß dem ursprünglich eingeschlagenen Weg der Synthese über das Brom-anthrachinon der über die Anthrachinon-sulfonsäure weit vorzuziehen sei. Einen entsprechenden Weg hatte, nach Bekanntwerden des Erfolges der



deutschen Chemiker, inzwischen aber auch in England Perkin sen. eingeschlagen. Patentstreitigkeiten unangenehmer Art, die damit im Entstehen waren, wurden durch einen Vergleich aus der Welt geschafft. Die Beziehungen zwischen Liebermann, Graebe und Caro haben sich aber im Wettbewerb der Arbeit immer freundschaftlicher gestaltet und jede Belastungsprobe ausgehalten.

Großen materiellen Gewinn haben die beiden Erfinder des künstlichen Alizarins aus ihren Arbeiten übrigens nicht gezogen. Das war für Liebermann auch keine Triebfeder, um sich mit solcher Energie der Lösung der gestellten Aufgabe zu widmen. Für ihn stand im Vordergrund des Interesses die Lösung des volkswirtschaftlichen Problems: den Anbau der Krappwurzel überflüssig und somit große Flächen Kulturlandes für andere Zwecke frei und besser verwertbar zu machen. In welchem Maß sich seine höchsten Erwartungen in dieser Richtung erfüllt haben, das in späteren Jahren zu erleben — als Patentansprüche längst verjährt waren —, ist Liebermann beschieden gewesen und hat ihn mit Befriedigung und gerechtem Stolz erfüllen dürfen. Der uns jetzt schwer begreifliche Mißerfolg des Versuchs, ein preußisches Patent für die neue Erfindung zu erlangen, hat übrigens Liebermann veranlaßt, später in einer kleinen Schrift die damaligen Mängel der preußischen Patentgesetzgebung zu beleuchten.

Auch nachdem Graebe im Herbst 1869 als Privatdozent nach Leipzig übersiedelt war, fanden die gemeinsamen Untersuchungen noch ihren Fortgang, und dieser wurde durch ununterbrochenen regen Gedankenaustausch im Briefwechsell gefördert.

In diese Zeit intensivster Arbeit, die ihm einen so hervorragenden äußeren Erfolg brachte, fiel — Herbst 1868 — auch ein anderes für Liebermanns Leben wichtiges Ereignis: seine Verlobung mit Tony Reichenheim, der im Frühjahr 1869 das eheliche Bündnis folgte.

Der Fortgang von Graebe aus Berlin brachte für Liebermann eine wichtige Änderung in seiner Lebensstellung: Baeyer bestimmte ihn zum Nachfolger Graebes als Assistent in seinem Laboratorium. Mit Übernahme dieses Amtes habilitierte sich Liebermann nun an der Gewerbe-Akademie und bald darauf — Sommer 1870 — auch an der Universität als Privatdozent.

Während der Assistentenzeit gestaltete sich das persönliche Verhältnis Liebermanns zu Baeyer immer enger und führte zu einer Freundschaft, die ihm zeitlebens besonders teuer und wertvoll geblieben ist. Und noch eine neue Freundschaft knüpfte sich

in dieser Zeit. Victor Meyer, aus Bunsens Laboratorium kommend, trat in das Laboratorium der Gewerbe-Akademie ein und schloß sich eng an Liebermann an. Wie wir auch aus Liebermanns Mitteilung in Baeyers Lebenserinnerungen erfahren (S. XIX—XX) übte die bestechende Persönlichkeit des von Geist und Frohsinn strahlenden zwanzigjährigen Jünglings einen unwiderstehlichen Zauber auf die Praktikanten des Laboratoriums aus. Victor Meyers Gesang erfreute bei der Arbeit, seine Unterhaltung würzte das Mittagmahl, sein phänomenales Gedächtnis erlaubte es, ihn als ein sicheres lebendiges Nachschlagebuch auszunutzen<sup>1)</sup>. Kein Wunder, daß der Assistent alsbald das lebhafteste Interesse für den neuen Praktikanten faßte. Derzeit gewann Liebermann aus dem Kreis der Schüler, zu denen u. a. auch M. Delbrück, A. Emmerling, S. Manasse, M. Nencki gehört haben, auch die ersten Mitarbeiter. Mit O. Kretschmer wurde die Dissertationsarbeit über die Propargylverbindungen fortgesetzt, mit C. Chojnacki über Opiansäure und Rufiopin gearbeitet, mit W. A. van Dorp, der aus Göttingen kam, die Arbeit über den Cochenille-Farbstoff begonnen, die Liebermann noch bis in die letzten Lebensjahre beschäftigt hat.

Auf diese Assistentenzeit blickte Liebermann später als auf eine besonders interessante und anregende zurück. Es war die Zeit der Arbeiten Baeyers, die zur Entdeckung der Farbstoffklasse der Phthaleine und der Untersuchung derjenigen Verbindungen führte, die als Vorläufer der Indigo-Synthese gelten müssen. Nie — sagt Liebermann — werde ich den Moment vergessen, wo unter Bayers Händen das Fluorescein zum erstenmal seine unvermutete und unglaubliche Fluorescenz zeigte, oder den Tag, als Baeyer der Synthese des übelriechenden Indols gewiß wurde und aufgeregt zu mir ins Laboratorium kam, mir ein Reagenrohr unter die Nase hielt und rief: „Liebermann, riechen Sie mal!“ Und niemals, fährt er fort, wird in mir der Dank erlöschen, den ich diesem ausgezeichneten, hochgesinnten Manne schulde. Damals konnte Liebermann auch hinsichtlich seiner eigenen Arbeitserfolge schon die Anerkennung fühlen. Als am 1. November 1871 die Gewerbe-Akademie das 50-jährige Jubiläum feierte, gab es eine Ausstellung von Präparaten, die in Baeyers Laboratorium dargestellt waren. Das Treppenhaus aber war bei der Gelegenheit mit Kattundraperien ausgeschmückt, die in der väterlichen Fabrik mit den neuen künstlichen Alizarin-Präparaten bedruckt bzw. ausgefärbt worden waren.

<sup>1)</sup> S. auch Liebermanns Nachruf auf Victor Meyer, B. 30, 2157 [1897].

Die Zeit der Assistentur hatte sich also für Liebermann höchst erfreulich gestaltet; jedoch bereits nach drei Jahren hörte das Verhältnis auf, um noch günstigerer Konstellation Platz zu machen: das Laboratorium des Meisters wurde zu seinem eigenen. Baeyer folgte 1872 einem Ruf an die neu gegründete Universität Straßburg, die Leitung des organischen Laboratoriums in der Gewerbe-Akademie aber wurde zunächst provisorisch und nach einem Jahr — 1873 — definitiv an Liebermann übertragen, der damit gleichzeitig zum etatsmäßigen ordentlichen Professor an der Gewerbe-Akademie ernannt wurde.

Über ein Jahrzehnt hat Liebermann in den alten Räumen des ursprünglichen Baeyerschen Laboratoriums in der Klosterstraße noch gewaltet, bis er in die so viel größeren und glänzender ausgestatteten Säle übersiedeln konnte, die ihm der Neubau der Technischen Hochschule bot. Aus der alten Zeit in der Klosterstraße hat P. Jacobson, der dort 1880 als Praktikant eintrat und Ostern 1882 bis Herbst 1883 Unterrichtsassistent bei Liebermann war, später auch noch selbständig dort arbeitete, einige Erinnerungen aufgezeichnet, denen ich das Folgende entnehmen darf:

„Das Laboratorium in der Gewerbe-Akademie umfaßte nur wenige Räume, die zwar sehr bescheiden, aber sehr zweckmäßig ausgestattet waren. Für die Praktikanten und Doktoranden standen zwei Zimmer — Säle kann man sie kaum nennen — mit zusammen 20 Arbeitsplätzen zur Verfügung. Unmittelbar daran stieß das als Privatlaboratorium benutzte Zimmer, in welchem Liebermann mit seinem Vorlesungs- und Privatassistenten (damals Dr. Landshoff) arbeitete, und von dem eine Treppe nach oben zu dem kleinen, etwa 40 Plätze enthaltenden Hörsaal führte. Besondere Zimmer, wie sie heute für Verbrennungen, Bombenöfen usw. üblich sind, gab es nicht. Die Verbrennungen wurden auf einem bestimmten Tisch des allgemeinen Arbeitsraumes ausgeführt. Nur für die Wagen existierte noch ein Raum, in welchem sich auch der Bücherschrank befand. Aus dem Umstand, daß ein Schrank genügte, läßt sich erkennen, daß die Handbibliothek des Laboratoriums nicht gerade groß war; aber sie wurde in vortrefflicher Weise ergänzt durch die Hauptbibliothek der Gewerbe-Akademie, für deren Ausstattung mit chemischen Zeitschriften und Büchern Liebermann eifrig besorgt war. In dieser Hauptbibliothek waltete als Bibliothekar Herr Kempert, ein trefflicher, ungemein liebenswürdiger Mann, der frei von jeder bureaukratischen Erschwerung der Geschäftsführung in liberalster Weise jedem Eintretenden die Schätze der Bibliothek bequem erschloß.“

„Zu jener Zeit gab es noch keine gedruckten Präparatenbücher, wie heute diejenigen von E. Fischer, Gattermann u. a. Es existierte aber eine Sammlung von erprobten Vorschriften, nach denen die Übungspräparate ausgeführt wurden. Liebermann selbst kümmerte sich um die Anfänger sehr eingehend, kam täglich an ihren Arbeitsplatz, um nach den Fortschritten zu sehen, und regte besonders zu scharfer Beobachtung auch der anscheinend nebensächlichsten Erscheinungen an. Er pflegte von etwa 10—4 Uhr im Laboratorium zu sein und war jederzeit in seinem Privatlaboratorium, das dem allgemeinen Arbeitsraum benachbart war, für jeden Schüler zugänglich. Besonders pflegte er auf die Wichtigkeit hinzuweisen, sich an der Hand der chemischen Originalliteratur im chemischen Denken zu üben und an hervorragenden Mustern zu lernen, wie Probleme gelöst und Schwierigkeiten überwunden werden. So wurden die Praktikanten, bald nachdem die einfachsten Präparate nach den üblichen Laboratoriumsvorschriften erledigt waren, dazu veranlaßt, sich aus der Originalliteratur Vorschriften für die Darstellung seltenerer Präparate zu suchen und diese durchzuführen. Auch das war damals weniger einfach als heute, da der „Beilstein“ eben erst in seiner ersten Auflage zu erscheinen begann. Solche schwierigen Präparate dienten dann wohl zur Vervollständigung der Unterrichtssammlung, wofern nicht für die eigenen Arbeiten, mit denen Liebermann oder seine Doktoranden beschäftigt waren. So entsinne ich mich, daß ich selbst einmal einen größeren Posten Phenylhydrazin herzustellen hatte, das jenerzeit noch nicht käuflich war. Zum Schluß der präparativen Ausbildung wiederholte der Praktikant gewöhnlich eine hervorragende Originalarbeit. Mir wurde z. B. die berühmte Baeyersche Phthalein-Arbeit (A. 202, 36) übertragen, der ich Schritt für Schritt zu folgen hatte. Gerade bei dieser Schlußarbeit hatte ich Liebermann besonders viel zur Seite, der nicht müde wurde, auf die Kunst des Urhebers der Arbeit bei jeder Gelegenheit aufmerksam zu machen. Ich erinnere mich, daß ich ihm mein Leid klagte, als ich die Ausbeute, die Baeyer angibt, nicht ganz erreichte, worauf Liebermann erwiderte: „Na, Baeyer arbeitet ja auch schon etwas länger als Sie.“ Diese Schlußarbeit an der Hand eines hervorragenden Originals war, wie ich bei mir und vielen Kameraden beobachtete, ein ganz vortreffliches Mittel der Ausbildung und besonders unter den steten Erläuterungen Liebermanns eine mächtige Anregung für die begeisterte Zuwendung zu eigener chemischer Forschung.“

„Im Kreise der Praktikanten fanden sich damals viele, die an Begabung und Fleiß über den Durchschnitt herausragten. Aus

jener Zeit sind etwa zu nennen: Bamberger, E. Börnstein, Gattermann, Ilinsky, Knietsch, v. Knorre, v. Kostanecki, Mastbaum, Paal, Tobias.“

In früherer Zeit sind u. a. Delbrück, van Dorp, Giesel, Herzfeld, in späterer Zeit Bistrzycki, Haber, Kühling, Riiber, Römer, Simonis, Täuber, Voswinckel, Wolfenstein Liebermanns Schüler oder Assistenten gewesen.

Wenngleich die Arbeiten in den bescheidenen Räumen der Gewerbe-Akademie erfolgreich und stetig fortgingen, so machte sich doch mit der Zeit das Gefühl geltend, daß die Leistungen zu den äußeren Verhältnissen dort in keinem richtigen Verhältnis standen. Die Gewerbe-Akademie war, wie ihr Name sagt, unmittelbar für die Bedürfnisse der Praxis zugeschnitten worden. Auch im Unterricht schätzte man bei fast allen Fächern die Empirie höher ein als die Theorie. Rein wissenschaftliche Ausgestaltung des Unterrichts, wie solchen Baeyer und Liebermann in das chemische Laboratorium hineingebracht hatten, erfreute sich noch keineswegs der wünschenswerten Anerkennung. Die Anstalt gehörte auch zum Ressort des Handelsministers und nicht zu dem des Kultusministers. Erst langsam brach sich in weiteren Kreisen die Erkenntnis Bahn, daß die Technik, um sich erfolgreich entwickeln zu können, einer rein wissenschaftlichen Basis bedürfe. Schließlich regte sich aber in dem erstarkenden und wirtschaftlich aufblühenden Deutschen Reich immer mehr das Bestreben, die sog. „Polytechniken“ zu heben und wissenschaftlich auszubauen: sie wurden zu Technischen Hochschulen. Die von Liebermann längst ersehnte Stunde schlug 1882 auch für die Berliner Gewerbe-Akademie. Sie wurde unter Zusammenlegung mit der bisherigen Bau-Akademie zur Charlottenburger Technischen Hochschule umgestaltet. Ein großer Neubau wurde in Aussicht genommen, ein auskömmlicherer Etat für Institutseinrichtungen und Lehrmittel bereitgestellt, auch eine Aufbesserung der bis dahin höchst dürftigen Anstellungsbedingungen für die Lehrer (z. B. Baeyer war bei seinem Fortgang nach Straßburg mit 2400 *M* besoldet!) wurde vorgesehen. Und was für die Entwicklung der neuen Hochschule nicht weniger bedeutungsvoll war: ihre Verfassung wurde der bei den Universitäten bestehenden einigermaßen nachgebildet.

Diese erfreuliche Umgestaltung brachte für Liebermann zunächst allerdings große Arbeit: Die Pläne für den Neubau des Charlottenburger Laboratoriums mußten entworfen und die Vorbereitungen für die Übersiedelung getroffen werden. Liebermanns Hauptgesichtspunkt war: Erzielung äußerster Zweckmäßigkeit und Arbeitserleichterung unter Vermeidung zu großer Verwöhnung für

die Praktikanten, deren Erziehung so geleitet werden sollte, daß sie sich später einmal auch mit viel einfacheren Hilfsmitteln, als ein modernes Laboratorium sie bietet, würden zurechtfinden können.

1884 konnte die neue Arbeitstätte bezogen werden, in der Liebermann dann noch ein ganzes Menschenalter, bis 1914, gewirkt und eine unübersehbare Schar von Schülern unterrichtet hat.

Jetzt war Liebermanns Wirkungskreis ein so großer und in jeder Beziehung voll befriedigender, daß er an einen etwaigen Wechsel nicht dachte. Bereits 1877 hatte er eine Berufung an die Universität Königsberg abgelehnt. Später schlug er auch die sich ihm eröffnende Aussicht, nach Kiel zu kommen, aus. Mit der Berliner Universität behielt er dagegen stete Fühlung und hat viele an der Universität immatrikulierte Studierende unter seinen Schülern gehabt. Bereits 1879 war er zum a. o. Universitätsprofessor befördert worden, die Ernennung zum o. Honorarprofessor erhielt er am Tage seiner tödlichen Erkrankung 1914.

Dem Ausharren Liebermanns an der Technischen Hochschule darf noch eine besondere Bedeutung zugeschrieben werden. Mit der seinerzeit neu gegebenen Verfassung war die Gleichstellung der Technischen Hochschulen mit den Universitäten nämlich noch nicht ganz erreicht. Was fehlte, war die Berechtigung zur Verleihung des Dokortitels, der von den Studierenden der Chemie vielfach als wichtigerer Abschluß der Studien betrachtet wurde, als die Ablegung des Diplom-Examens. Um jene Berechtigung ist ein langer und heißer Kampf geführt worden, in dem Liebermann eine sehr aktive Stellung zugunsten der Technischen Hochschulen einnahm. Es war ihm klar, daß die Erteilung der gewünschten Berechtigung unabweislich an die Bedingung strenger und vollwertiger wissenschaftlicher Ausbildung geknüpft werden müsse: das war ja aber die Bedingung, die zu erfüllen er seit Übernahme seiner Stellung eifrig bestrebt gewesen war. Der Hinweis auf die Zugehörigkeit wissenschaftlich so hochstehender Männer zur Technischen Hochschule, wie Liebermann einer war, mußte der Unterrichtsverwaltung das Eingehen auf die Erfüllung der bestehenden Wünsche erleichtern, und Liebermann hat sich an maßgebender Stelle für Erlangung des Promotionsrechts immer lebhaft und unermüdlich eingesetzt. Als ihn 1912 die Braunschweiger Technische Hochschule durch Verleihung des Dr.-Jug. h. c. ausgezeichnet hatte, konnte er in seinem Dank daher mit Recht sagen: „Ich glaube, zu meinem Teil dazu beigetragen zu haben, daß Sie in der Lage waren, mir diesen Titel heute verleihen zu können.“

Wenn es sich um neu zu besetzende Professuren an der Technischen Hochschule handelte, hatte Liebermann nichts im Auge,

als die Hebung seiner Abteilung; seine persönlichen Interessen schalteten ganz aus. Als 1882 Rammelsberg aus dem Lehrkörper ausschied und die Möglichkeit für Liebermann vorlag, seine Kompetenzen zu erweitern, lehnte er das ganz ab und schrieb u. a.: „Ich glaube, wir würden einen Schritt von unserer angestrebten Gleichstellung mit den Universitäten zurücktun, wenn wir die günstige Lage, die Chemie bei der Anstalt durch zwei ordentliche Professoren zu besetzen, aufgeben wollten.“ Immer wirkte er bei eintretenden Vakanzen dafür, daß nur Kräfte ersten Ranges berufen werden möchten. Für geeignete Besetzung der nach Webers Ausscheiden erledigten Professur für Technologie war er besonders tätig und hat bei der schließlichen Berufung von O. N. Witt lebhaft mitgewirkt, obgleich er sich darüber klar war, daß ihre so verschiedenen Naturen in starkem Kontrast standen.

Stets besorgt, die besten Unterrichtskräfte neben sich gestellt zu sehen, verteidigte er doch auf das Zäheste sein Gebiet, wo er Beeinträchtigung der von ihm zu vertretenden sachlichen Interessen befürchtete. So leistete er z. B. energischen Widerstand, als beim Neubau der Hochschule die Beschränkung des organischen Laboratoriums zugunsten anderer Spezialfächer drohte. Da schrieb er an Baeyer die für ihn charakteristischen Worte: „Ich setze alles daran, die Sache im Unterrichtsinteresse durchzusetzen. Vorläufig kostet sie mich meine Ruhe, später vielleicht meine Stellung.“

Liebermann wurde, wie es seine Stellung mit sich brachte, zu allerlei Gutachten von den Behörden herangezogen, gehörte auch dauernd Kommissionen an, schon 1876 dem Technischen Ausschuß zur Beförderung des Gewerbefleißes. Solchen viel Zeit nehmenden Nebenbeschäftigungen ging er gern aus dem Wege. So klagt er einmal: „Ich verträgle damit meine schönste Zeit. Zur Arbeit komme ich durch die vielen Nebenabhaltungen nur wenig. Ich ziehe daraus aber die Lehre, daß, wenn ich jetzt London (d. h. den Bericht über die Ausstellung 1876) hinter mir habe, ich mir alles auf 1000 Schritt entfernt halten will.“

Fast unzertrennlich von seinem Berufsleben gestaltete sich Liebermanns Verhältnis zur Deutschen Chemischen Gesellschaft, dessen hier besonders gedacht werden muß.

Mit Liebermann hat die Deutsche Chemische Gesellschaft einen der Wenigen verloren, die noch von ihrer Gründung an ununterbrochen als ein werktätiges Mitglied ihr zugehört haben. Schon die erste Mitgliederliste aus dem Jahre 1868 führt Liebermanns Namen auf, und in den 47 Jahren, die er ihr zugehörte.

gibt es keinen einzigen Jahrgang der „Berichte“, in dem sich nicht Mitteilungen über Arbeiten von Liebermann befinden, deren wichtigere auch alle persönlich in den Sitzungen der Gesellschaft von ihm vorgetragen worden sind. Die Geschichte der Gesellschaft weist kein zweites Beispiel einer so langen und so ununterbrochenen, durch Mitteilungen und Vorträge betätigten Zugehörigkeit zu ihr auf und wird eine solche in diesem Umfang vielleicht auch nie wieder zu registrieren haben.

Gleich die ersten Jahrgänge der „Berichte“ brachten die mit Graebe gemeinsam ausgeführten und veröffentlichten, epochemachenden Arbeiten über das Alizarin. Welche Fülle von wertvollen wissenschaftlichen Untersuchungen sich dann angeschlossen hat, das zu schildern ist eine besondere Aufgabe, die von anderer Seite gelöst werden wird. An dieser Stelle muß aber dessen gedacht werden, daß Liebermann nicht nur seine eigenen, sondern auch häufig wichtige Arbeiten befreundeter Fachgenossen in den Sitzungen vorgetragen und so die Gesellschaft zuerst mit neuen Fortschritten auf dem Gebiet der Chemie bekannt gemacht hat. Liebermann hat der Gesellschaft auch eine besonders große Anzahl von Mitgliedern zugeführt, denn er hielt darauf, daß seine zahlreichen Praktikanten möglichst bald die Mitgliedschaft erwerben. Liebermann hat seit 1870 in irgend einer Funktion dem Vorstand der Chemischen Gesellschaft angehört. Zuerst als Schriftführer (bezw. stellvertretender Schriftführer), 20 Jahre war er im Präsidium, darunter zweimal, 1898 und 1911, als Präsident, sonst als Vizepräsident, aber auch als solcher mit der Geschäftsführung betraut, sofern als Präsident ein auswärtiges Mitglied gewählt war.

Mit lebhaftem Interesse hat er an allen die Organisation der Gesellschaft betreffenden Fragen teilgenommen, und in den zahlreichen, gewissenhaft von ihm besuchten Sitzungen des Vorstandes, dem er so lange angehörte, hat Liebermann seine Ansichten freimütig vertreten und die Entwicklung der Gesellschaft auf jede Weise zu fördern gesucht. Besonders arbeitsreich waren für ihn die Jahre 1898—1900, als es sich um die Gründung der Hofmann-Haus-Gesellschaft m. b. H. handelte, dann um die Feststellung der Baupläne für das Haus Sigismundstraße 4, das 1900 zum zweckmäßigen Heim der Gesellschaft geworden ist. Bei allen der Vollendung und Einweihung unmittelbar vorhergehenden Arbeiten hatte er als geschäftsführender Vizepräsident den damaligen auswärtigen Präsidenten Volhard zu vertreten. Entsprechend 1903 den auswärtigen Präsidenten Baeyer. In letzteres Jahr fiel die Tagung des Internationalen Kongresses für angewandte Chemie in



Berlin. Bei dieser Gelegenheit hatte er sich der Pflicht zu unterziehen, die Repräsentation der Gesellschaft zu übernehmen, und es lag ihm u. a. ob, den damals anwesenden berühmten auswärtigen Mitgliedern Moissan und Ramsay am 4. Juni 1913 die neu gestiftete und damals zum erstenmal verliehene Hofmann-Medaille einzuhändigen (s. B. **36**, 1516, 1960 [1903]).

Während Liebermanns Präsidentschaft 1911 wurden die ein Jahr vorher beschlossenen Organisations- und Statutenänderungen durchgeführt. Wesentlich seiner Anregung entsprang die Annahme der Bestimmung (§ 11 al. 3), wonach die früheren Präsidenten und Vizepräsidenten dauernd Sitz im Vorstand der Gesellschaft haben sollten. Auch den Fragen, die bezüglich Ausstattung der „Berichte“, des Drucks, der Schreibweise der Formeln, der Registrierung, der Raumersparnis usw. in Betracht kamen, hat Liebermann große Aufmerksamkeit gewidmet. Viele Ansprachen und Adressen sind im Namen der Gesellschaft von ihm formuliert, z. B. die an Baeyer (B. **38**, 3212 [1905]), an Graebe (B. **44**, 551 [1911]), an Caro (B. **37**, 686 [1904]), an Jacobson (B. **44**, 2812 [1911]) u. a. Manch Wort der Erinnerung an dahingegangene Kollegen hat er gesprochen, u. a. den warmen Nachruf an seinen unvergesslichen Freund Victor Meyer (B. **30**, 2157 [1897]).

In Paris vertrat er 1907 die Deutsche Chemische Gesellschaft gelegentlich des Jubiläums der Société chimique de Paris (B. **40**, 2761 [1907]). Bezüglich der Berichte, die Liebermann über seine Geschäftsführung erstattet hat, sei verwiesen auf: B. **31**, 3341 [1898]; **33**, 3811 [1900]; **36**, 4395 [1903]; **45**, 1155 [1902].

Einen sehr wesentlichen Anteil hat Liebermann nicht weniger als 33 Jahre hindurch als Mitglied der Publikationskommission an deren Geschäften genommen. Die ihm dabei erwachsende, so viel Takt und Umsicht erfordernde Aufgabe hat Liebermann mit großer Gewissenhaftigkeit, Pünktlichkeit und Hingabe erfüllt. Zu ihr war er infolge seiner großen Sachlichkeit auch besonders geeignet. Bei dem Ausscheiden aus diesem Amt hat ihm die Gesellschaft ihren besonderen Dank ausgesprochen (s. das von P. Jacobson verfaßte Schreiben, B. **39**, 311—312 [1906]).

Sein Interesse an all dem, was für Förderung der chemischen Ausbildung in Betracht kam, hat Liebermann auch gelegentlich der Gründung des von Baeyer angeregten Laboratoriumverbandes der Hochschullehrer bekundet. Er wurde 1897 Schatzmeister des Verbandes und hat mündlich oder in Korrespondenz mit Baeyer die einschlägigen Angelegenheiten stets eingehend besprochen.

Liebermann war ein vorzüglicher, mit größtem Pflichtgefühl an seinem Beruf hängender Lehrer. In seinen Vorlesungen sprach er ohne oratorischen Schmuck und verschmähte blendende Äußerlichkeiten; aber er trug lebendig und anregend vor, ebenso darauf bedacht, die theoretischen Grundlagen des Lehrgebäudes der organischen Chemie klarzulegen, wie die technische Bedeutung praktisch wichtiger Verbindungen eingehend zu erörtern. Den Dank, den ihm zur Feier seines 70. Geburtstages die Schüler bei einer im Hörsaal veranstalteten Ovation darbrachten, war ein wohlverdienter, und er selbst durfte in seiner Erwiderung mit Genugtuung sagen: „Ich habe in meinen Vorlesungen nie etwas gegeben, was nicht reiflich erwogen, nicht durchgearbeitet und vielfach verbessert worden war. Nie bin ich unvorbereitet in die Vorlesung gekommen, von den 5000—6000 Vortragstunden, die ich seit meiner Anstellung zu halten hatte, sind durch meine Schuld nur sehr wenige ausgefallen.“

In einem chemischen Kolloquium befolgte er die bewährte Methode, die Teilnehmer über die wichtigsten neueren Publikationen Referate erstatten zu lassen, wobei auch die Grenzgebiete berührende Arbeiten, z. B. die spektrochemischen von Landolt und von Brühl, Berücksichtigung fanden. Besondere Aufmerksamkeit widmete er dem praktischen Unterricht im Laboratorium. Die Arbeiten, mit denen die Einzelnen beschäftigt waren, wurden eingehend erörtert, die Anfänger persönlich angeleitet, die Fortgeschrittenen zum Studium der Originalliteratur veranlaßt; auch wurde, wie schon bemerkt, dafür gesorgt, daß sie möglichst bald der Chemischen Gesellschaft beitraten, an deren Sitzungen teilnahmen und aus den „Berichten“ die neuesten Veröffentlichungen kennen lernten. Außerordentliche Sorgfalt wurde den Arbeiten der Doktoranden zugewandt und darauf geachtet, daß bei ihren Angaben keine Ungenauigkeiten unterliefen. Jede Beobachtung, jeder Schmelzpunkt einer von Praktikanten neu dargestellten Substanz wurde selbst kontrolliert, über alle Analysen persönlich genau Buch geführt. Von der fast beispiellosen Gewissenhaftigkeit, mit der Liebermann die Kontrolle ausübte, legen die von ihm selbst geführten, hinterlassenen Laboratoriumsjournale beredtes Zeugnis ab. Vor mir liegt ein solches Buch aus den Jahren 1905/08, das mit der Seitenzahl 4955 abschließt!

Die Förderung der wissenschaftlichen Arbeiten der Jugend betrachtete Liebermann eben als seine Hauptlebensaufgabe. Die Fürsorge für die Praktikanten war für ihn mit der eigentlichen Labora-

toriumstätigkeit keineswegs abgeschlossen, sondern begleitete ihn in Gedanken überall hin. Jeden freien Abend und zumeist die Sonntage benutzte er, um die Schülerarbeiten zu überlegen, neue Wege für die Versuche auszudenken, geeignete Themata für die Bearbeitung zu finden. Wie sehr das von einsichtigen und reifen Schülern anerkannt wurde, ist verständlich. So schrieb ihm ein solcher aus einer angesehenen Lebensstellung heraus, bei einer Gelegenheit: „Die vier Semester, die ich unter Ihrer Leitung arbeiten durfte, haben die Grundlage für mein ganzes späteres Arbeiten gelegt. In dieser Zeit habe ich besonders gelernt, daß dauernde Werte nur durch zuverlässiges Arbeiten und stetes Streben nach Wahrheit geschaffen werden können. Selbst bescheidene Gaben können dann zu einem Erfolg führen.“

Aufopfernd hat Liebermann immer für das Fortkommen und die Zukunft seiner Schüler zu sorgen gesucht.

Die Verehrung für den Lehrer kam bei verschiedenen Anlässen zum erkennbaren Ausdruck. Vornehmlich bei den Lebensabschnitten, die den alternden, wenn auch noch völlig jugendfrischen Mann in ein neues Jahrzehnt des Lebens überleiteten. Zu seinem 60. Geburtstage wurden ihm gelegentlich einer Feier, zu der seine ehemaligen Assistenten van Dorp, Jacobson und Wolfenstein den Anstoß gegeben hatten, ein Album mit den Bildern seiner früheren Assistenten überreicht. In größerem Rahmen wurde der 70. Geburtstag gefeiert. Ein Komitee hatte die Mittel gesammelt, um eine Plakette herstellen zu lassen, deren Ausführung dem Bildhauer Reinhold Felderhoff übertragen war. Die Spenden, zu denen namentlich auch die Farbenfabriken beigesteuert hatten, waren so reichlich geflossen, daß es möglich wurde, nach dem Entwurf der Plakette drei lebensgroße Reliefs in Bronze gießen zu lassen, die an die Familie, an die Technische Hochschule und an die Deutsche Chemische Gesellschaft verteilt wurden.

Professor Wolfenstein hatte zu der Gelegenheit ein ausführliches Verzeichnis von Liebermanns Arbeiten zusammengestellt, die unter seinem und seiner Schüler Namen aus seinem Laboratorium hervorgegangen waren. Am Abend des Tages selbst vereinigte Liebermann einen Kreis seiner Kollegen und Freunde in seinem Haus. Einige Tage später fand zu seinen Ehren ein größeres Festmahl im Hotel Kaiserhof statt, an dem mehr als 100 Personen teilnahmen, außer seinen auswärtigen Freunden und Kollegen Vertreter von Vereinen und der zu seinem Fach in Beziehung stehenden Behörden. Die Deutsche Chemische Gesellschaft, die ihm schon am Festtage selbst eine von dem damaligen Präsidenten Will

verfaßte Adresse (s. B. 45, 535—536 und Liebermanns Beantwortung, ebend. 691—692 [1912]) überreicht hatte, war bei dieser Gelegenheit natürlich besonders zahlreich vertreten.

Auch aus anderen Anlässen hat es Liebermann an Ehrungen nicht gefehlt. Im Vordergrund stand dabei zumeist die Erinnerung an das, was man ihm infolge seiner Alizarin-Arbeiten zu danken hatte. Hat er diese Anerkennungen selbstverständlich alle mit seinem Freunde C. Graebe zu teilen gehabt, so ist ihm damit doch ein wohlverdientes großes Maß zugefallen.

Als sich 1894 zum 25. Male der Tag jährte, an dem die beiden Forscher die erste öffentliche Mitteilung über die künstliche Bildung des Alizarins in der Sitzung der Chemischen Gesellschaft am 11. Januar 1869 gemacht hatten, empfing Liebermann eine von C. A. Martius gezeichnete Adresse vom Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie, in der es heißt:

„Ein Vierteljahrhundert ist am heutigen Tage verflossen, seit Sie in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft die Mitteilung machten, daß es Ihnen in Gemeinschaft mit Ihrem Freunde Graebe gelungen sei, das Alizarin aus Anthracen künstlich darzustellen. Sie schlossen Ihre Darlegung mit folgenden Worten: „Von welcher Wichtigkeit unsere Entdeckung für die Krappindustrie sein wird, wenn es gelingt, dieselbe technisch verwendbar zu machen, brauchen wir nicht ausführlich hervorzuheben. Der enorme Verbrauch von Krapp in der Kattundruckerei, die großen Strecken fruchtbaren Bodens, die zu dessen Anbau nötig sind, sprechen hinreichend klar für die Bedeutung, welche ein neuer Industriezweig erlangen würde, der auf der künstlichen Darstellung des Alizarins aus einem Bestandteile des Steinkohlenteers beruht.“

„Die Geschichte der letzten 25 Jahre hat bewiesen, wie richtig Sie die tiefgreifende Bedeutung Ihrer Erfindung damals bereits beurteilt haben. Nicht nur für die gesamte Entwicklung der chemischen Industrie hat Ihre Erfindung infolge der neuen Anforderungen, die sie an die Herstellung einer Reihe chemischer Hilfsprodukte, sowie an die Konstruktion der in der chemischen Industrie Anwendung findenden Apparate stellte, einen epochemachenden Wert erlangt. Die wirtschaftliche Bedeutung der Erfindung, die den ersten Schritt zur zielbewußten technischen Synthese organischer Farbstoffe bildet, kann nicht deutlicher gekennzeichnet werden, als durch die gewaltige Ausdehnung, die die Darstellung dieser Farbstoffe in dem kurzen Zeitraum eines Vierteljahrhunderts gewonnen hat, und durch die Tatsache, daß seit einer Reihe von

Jahren die deutsche Teerfarben-Industrie den größten Teil des Erdballs mit ihren wertvollen Produkten versorgt.“

Ebenso sandte die Deutsche Chemische Gesellschaft ein von dem damaligen Präsidenten E. Fischer und den Schriftführern A. Pinner und F. Tiemann unterzeichnetes Glückwunschsreiben (B. 27, 5 [1894]). In demselben Jahre wurde Liebermann zum ordentlichen Mitglied der Gesellschaft der Wissenschaften in Upsala gewählt. Auch sonst hat das Ausland nicht mit der gebührenden Anerkennung zurückgehalten. Schon 1892 wurde Liebermann Ehrenmitglied der Literary and Philosophical Society in Manchester, 1903 Mitglied der Gesellschaft der Wissenschaften in Christiania, 1904 Ehrenmitglied der Chemical Society in London, 1906 Dr. of science in Leeds. 1908 zeichnete ihn, und gleichzeitig Graebe, die Society of Dyars and Colorists in Bradford durch Zuerkennung der zum erstenmal zur Verleihung kommenden, 1906 zum Andenken an W. H. Perkin sen. gestifteten Perkin-Medaille aus, die Liebermann persönlich in Empfang nahm, zugleich für den durch Unwohlsein am Erscheinen verhinderten Graebe.

Liebermann war schon 1876 zur Ausstellung in London gewesen und hatte damals im Auftrage des preußischen Unterrichtsministeriums Beiträge für den A. W. Hofmann übertragenen Ausstellungsbericht geliefert. Spätere Besuche hatten ihm weiter reichlich Gelegenheit gegeben, freundliche Beziehungen zu den dortigen Fachgenossen anzuknüpfen, die ihm dann bei so vielen Gelegenheiten ihre Anerkennung zum Ausdruck brachten. Auch noch während des Krieges gaben die englischen Chemiker ihrer Wertschätzung Ausdruck, indem der Vorstand der Chemical Society alsbald nach Liebermanns Tode der Witwe ein Teilnahmeschreiben sandte. Er hat es nicht mehr erlebt, seinen und anderer Fachgenossen Namen, unter diesen den seines berühmten Lehrers Baeyer, aus der Liste der Ehrenmitglieder der Chemical Society gestrichen zu sehen. Die Tatsache würde ihn auch schwerlich gekränkt, sondern nur das bedauernde Achselzucken bei ihm ausgelöst haben, mit dem man unsachliche Beschlüsse zur Kenntnis zu nehmen pflegt. Keinenfalls hätte es seinem Wunsch entsprochen, Gleiches mit Gleichem vergolten zu sehen, und er würde die Haltung der Deutschen Chemischen Gesellschaft als selbstverständlich gebilligt haben, die inmitten der heftigsten politischen Leidenschaften gegenüber ihren Ehrenmitgliedern feindlicher Nationalität nicht verleugnet hat, was sie deren wissenschaftlicher Arbeit und gleichzeitig ihrer eigenen Würde als wissenschaftlicher Gesellschaft schuldete.

Auch von Seiten Frankreichs wurde Liebermann eine Anerkennung dadurch zuteil, daß er 1909 zum officier de la légion d'honneur ernannt wurde. Anlässlich seines 70. Geburtstages ernannte ihn der Verein Deutscher Chemiker (1912) zum Ehrenmitglied, die Königliche Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen zum Korrespondenten, die Technische Hochschule in Braunschweig zum Dr.-Ing. h. c. Dieselbe Ehrung empfing er von der Technischen Hochschule in Charlottenburg bei seinem Ausscheiden aus dem Amt. Die Universität Berlin bewirkte gleichzeitig seine Ernennung zum o. Honorarprofessor. Die Regierung hat seine Verdienste durch Verleihung des Titels Geheimer Regierungsrat (1898) und durch Ordensverleihungen anerkannt.

Gegen solche Ehrungen war Liebermann nicht unempfindlich, aber er legte ihnen auch keinen übertriebenen Wert bei. Seine eigentliche Befriedigung suchte und fand er nur in der wissenschaftlichen Arbeit und in deren Erfolgen. Der große Ernst, mit dem er seinem Berufsleben nachging, erfüllte sein ganzes Wesen und gab seiner Persönlichkeit wohl zuweilen etwas Sprödes und scheinbar Ablehnendes. Daher war Liebermann, trotz seiner vorzüglichen Eigenschaften, nicht durchgängig bei den Fachgenossen beliebt. Es fehlte ihm die Leichtigkeit im persönlichen Verkehr, die sofort für sich einzunehmen weiß, und die Gabe, auch Widerstand stets in verbindliche Formen zu kleiden. Im Gegenteil, seine strenge Auffassung ließ ihn leicht schroff erscheinen, machte ihn auch zu Kompromissen wenig geneigt. Daher war er bei Beratungen der Korporationen, denen er angehörte, keineswegs immer ein „bequemer“ Kollege, der leicht mit sich reden ließ und sich der Auffassung anderer willig beugte. Was er für richtig ansah, wurde von ihm auch unbedingt und, wenn nötig, rücksichtslos vertreten. Sehr verstimmend wirkte es auf ihn, wo er beargwöhnte, daß die Sachlichkeit des Urteils durch persönliche Interessen, oder etwa durch Unterströmungen des Antisemitismus oder dergl., beeinträchtigt würde. Auch über Personen, bei denen er Gegnerschaft fand, und die ihm unsympathisch waren, hörte man von ihm jedoch nie ein ungerechtes oder absprechendes Urteil. Nur da verhielt er sich unbedingt ablehnend, wo er der Zuverlässigkeit einer Persönlichkeit mißtraute, und wo er Grund zu der Annahme zu haben glaubte, daß jemand in seinen wissenschaftlichen Publikationen es an der notwendigen Aufrichtigkeit habe fehlen lassen. Von wem er das einmal annahm, der hatte sein Wohlwollen dauernd verscherzt. Dagegen war er keineswegs unnachsichtig, wo ihm sonst Schwäche und Fehler Anderer entgegentraten, und jede Art von Mißgunst oder Neid gegenüber den Erfolgen von Kollegen lag

ihm fern. Er erkannte nicht nur gern und neidlos die Verdienste anderer Fachgenossen an, sondern jede chemische Publikation von Interesse, jede bemerkenswerte literarische oder experimentelle Leistung, die neu bekannt wurde, erfüllte ihn mit freudigster Aufregung, der er oft lebhaften Ausdruck gab. Die große Anteilnahme an den Arbeiten und Erfolgen Anderer spiegelt sich u. a. sehr deutlich in dem ausgedehnten Briefwechsel ab, den er mit Freunden, namentlich mit Baeyer, geführt hat, und veranlaßte letzteren einmal zu der Äußerung des Dankes an ihn: „Es ist so schön, Freunde zu haben, die sich freuen, wenn einem etwas Gutes einfällt!“

Trotz seiner unveränderten Arbeitsfreudigkeit und Frische hat Liebermann bei zunehmendem Alter oft den Gedanken erwogen, ob es nicht Zeit für ihn sei, sich vom Lehramt zurückzuziehen. Es stand für ihn fest, daß er das unbedingt in dem Augenblick tun müsse, wo er sich durch Versagen des Gedächtnisses, oder sonst wie, im Vortrag behindert fühlen würde. Der endgültige Entschluß, aus seinem Amt zu scheiden, wurde ihm, wie so vielen in seinem Alter, aber unendlich schwer, und er schob ihn möglichst lange hinaus. Man muß sagen: mit Recht, wenn man überblickt, welche Fülle von Arbeit er in den letzten Jahren noch geleistet hat. Einer Persönlichkeit, wie die Liebermanns, die ganz in der wissenschaftlichen Tätigkeit aufging, war der Verzicht, namentlich auch auf die Zusammenarbeit mit jugendlichen Kräften, besonders schwer. Er fühlte sehr lebhaft die Richtigkeit der Tatsache, daß Lehrerfahrung und Arbeitserfahrung nicht ohne weiteres ersetzbar und vererbbar, dafür aber speziell für die Wirksamkeit des Chemikers sehr wichtige Dinge sind. Als der Entschluß dann definitiv gefaßt und der Tag des Abschieds gekommen war, schrieb er am 28. März 1914 an Baeyer: „Heut habe ich einen Lebensabschnitt vollendet, indem ich mein Laboratorium mit allen Schätzen, die ich darin während der 12-jährigen Tätigkeit in der Klosterstraße und der 30-jährigen in Charlottenburg aufgehäuft habe, meinem Nachfolger übergeben habe... Es ist doch ein schweres Ding, sein ganzes Erbe, das man sorgfältigst aufgebaut und in so langer Zeit gut ausgestaltet hatte, — und ich darf das ohne Ruhmredigkeit wohl von meinem Laboratorium wie von meinen Vorlesungen behaupten — einem Jüngeren zu überliefern.“

Ehe sein Rücktritt vom Lehramt an der Technischen Hochschule erfolgte, hatte Liebermann aber schon Vorsorge getroffen, um sich eine andere Arbeitsgelegenheit zu sichern. In dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Dahlem wurden ihm Räume überlassen, die er mit eigenen Mitteln ausstattete, um dort mit

einigen Assistenten seine wissenschaftlichen Untersuchungen fortsetzen zu können. Er sollte aber dieses ungestörten, von amtlichen Verpflichtungen unbeeengten Arbeitsglücks nicht lange froh werden. Noch ehe er sich in die neuen Arbeitsbedingungen recht hatte eingewöhnen können, brach der Weltkrieg aus, und schon in den letzten Tagen des Jahres — am 27./28. Dezember 1914 — brachte der Tod unerwartet schnell seinen rastlosen Arbeitseifer mitten im Werk zum Stillstand. Es ist ihm erspart geblieben, einen langsamen Verfall der Kräfte empfinden und schließlich, gezwungen durch die bittere Notwendigkeit, auf die Fortführung der liebgewordenen und ihm unentbehrlichen Laboratoriumsarbeit verzichten zu müssen.

Das Privatleben Liebermanns hat sich mit der kurzen Unterbrechung seiner auswärtigen Studien, seines Aufenthaltes in Mühlhausen und seiner Reisen ganz ausschließlich in Berlin abgespielt. Hier gründete er mit 27 Jahren (1869) seinen Hausstand. Die Gattin, die, mit lebhaftestem Temperament und schneller Auffassungsgabe ausgestattet, den Arbeiten ihres Mannes stets eingehendes Interesse und Verständnis entgegenbrachte und sich seiner Erfolge freute, hat ihm zeitlebens treu zur Seite gestanden. Über seinen Verlust hat sie sich nie trösten können und ist ihm nach Abschluß seiner irdischen Laufbahn sehr bald in die ewige Ruhe gefolgt. Dem von seiner Arbeit Ausruhenden hat sie verstanden, ein behagliches Heim zu bereiten. Freunde der Geselligkeit, versammelten die Ehegatten gern einen Freundeskreis um sich, in dem der Hausherr das belebende Element liebenswürdiger Frauen besonders zu schätzen wußte. Auswärtige Kollegen waren in dem gastfreien Haus immer willkommen, und viele werden gern an den freundlichen Empfang zurückdenken, der ihnen in den behaglichen Räumen des Hauses Matthäikirchstraße 29 zuteil geworden ist. Die noch 1869 geborene einzige Tochter Else brachte in das Elternhaus hellen Sonnenschein, und der Vater hat sich stets in aufopfernder Liebe um sie gesorgt und ihre Erziehung überwacht. Auch ihre Verheiratung mit dem Prof. Preuß brachte keine vollkommene Trennung von den Eltern; denn das junge Paar bezog das obere Stockwerk des väterlichen Hauses, das mit der Zeit durch die Geburt von vier Enkelsöhnen belebt wurde.

Neben der Erholung, die er im Familienkreise fand, suchte Liebermann diese auch gern in dem schon von früher Jugend auf geübten Reitsport und in der Jagd. Auch am Besuch des Theaters hatte er große Freude. Besonders aber liebte er weitere Reisen, von denen die meisten in Begleitung der Gattin unternommen wur-



den. So durchquerten sie 1871 das damals dem Touristenverkehr noch wenig erschlossene Norwegen im Kariol und gelangten 1893 auf einem kleinen Dampfer bis Spitzbergen. Italien und Sizilien wurden öfters besucht. Eine andere Reise führte zur Oase Biskra. Als junger Mann führte Liebermann im Engadin manche schwierige Hochtour aus. Vorzugsweise liebte er aber das Meer und Seefahrten. In späteren Jahren traf man ihn zu Beginn der Herbstferien als Stammgast in Helgoland, wo er einige Zeit, gewöhnlich allein, zubrachte, um später gemeinsam mit der Gattin noch einem anderen Reiseziel zuzustreben.

In Helgoland, das damals noch ein weltabgeschiedenes Idyll war, verkehrte Liebermann gern im Kreise sich dort auch regelmäßig einfindender Gäste: dem Kliniker Ebstein, dem Zoologen Ehlers, dem Gynäkologen Runge und deren Frauen aus Göttingen, dem Botaniker Graf Solms aus Straßburg, dem Bildhauer Pfuhl u. a., auch Ladenburg fand sich gelegentlich ein. Gleich nach der Ankunft wurde das Boot eines bestimmten zuverlässigen Schiffers gemietet und, am liebsten bei hohem Seegang, in das Meer hinausgesegelt, dabei auch sonstiger Wassersport, z. B. der Makrelenfang, betrieben. Im Vordergrund seines Interesses auf den Reisen stand überhaupt immer die belebte Natur, die Fauna und Flora der von ihm durchstreiften Gebiete.

Aber Liebermanns Freude am Reisen hatte doch ihre sehr bestimmte Grenze: der Berufsarbeit durfte damit keinerlei Abbruch geschehen. Tauchte die Verlockung auf, die Ferienreise über das für die körperliche Erholung nötige Maß zu verwenden oder sie gar über Semesteranfang auszudehnen, so lehnte er, namentlich in späteren Jahren, jede Anregung dazu fast hart ab und blieb zu Hause bei seiner Arbeit, während er der Gattin manche Reise nach Italien unter anderer Schutzbegleitung gönnte.

Was bei Liebermann unter allen Umständen zur Geltung kam, war eine ihn charakterisierende Neigung zur Einfachheit und Schlichtheit des Auftretens. Intensive Abneigung gegen jede Art des Protzents war überhaupt ein ganz hervorstechender Zug seines Wesens.

Unter den günstigsten äußeren Lebensbedingungen in einem reichen Berliner Kaufmannshause aufgewachsen, hatte er Gelegenheit, in manchen Kreisen auch die unsympathischen Auswüchse kennen zu lernen, die Reichtum und Überfluß in der Lebensführung überall mit sich zu bringen pflegen. Gegen diese aber machte sich bei dem vom Kaufmannsberuf zur reinen Wissenschaft übergegangenen eine starke, manchmal fast übertrieben scheinende Reaktion

geltend. Obgleich in bevorzugter Vermögenslage, die ihm jeden Luxus erlaubt hätte, lebte in ihm eine tiefe Abneigung, dem äußeren Wohlleben und der übermäßigen Bequemlichkeit für seine Person Konzessionen zu machen. Einfachheit in den Lebensgewohnheiten zu bewahren, schien ihm ein selbstverständliches Postulat für jemanden zu sein, den jeder Tag von neuem vor die Anforderung stellte, ernsten Lebensaufgaben gerecht zu werden. Diese Auffassung kam auch in gelegentlichen Äußerungen zur Geltung, wenn er z. B. während des Gespräches unter einem eigentümlichen Lächeln beiläufig etwa einfließen ließ, wie heute ein Kollege in vornehmem Gefährt zur Berufsarbeit an ihm vorbeigefahren sei, der er als meditierender schlichter Fußgänger auch gerade zustrebte. Dieser Einfachheit zur Seite standen bei ihm die Wahrhaftigkeit, der Gerechtigkeitssinn, die Treue im Beruf sowohl wie im Privatleben.

Wem er einmal freundschaftlich nahegetreten war, gegen den bewahrte er auch eine unverbrüchliche treue Anhänglichkeit. An seinem Lehrer Baeyer hing er bis an sein Lebensende in Verehrung und vertrauensvoller Freundschaft, die in einem ununterbrochenen Briefwechsel mit ihm zu schönem Ausdruck kommt. Die Witwe eines früh dahingegangenen Freundes antwortete, als ich anfragte, ob vielleicht Briefe oder Erinnerungen an Liebermann von ihr zur Verfügung gestellt werden könnten: „Was ich aus meinen Erfahrungen mit dem Freunde Liebermann nach meines Mannes Tode zu sagen habe, ist eine Verherrlichung von Treue und Anhänglichkeit übers Grab hinaus, wie ich sie nur einmal erlebt habe. Unermüdlich hat er geraten und geholfen, wo er konnte, und meine Kinder verdanken ihm Förderung in ihren Studien und Freuden.“ Wie seinen Freunden und seinem Lehrer, so hielt er Treue auch seinen Schülern, für deren Fortkommen er sorglich bemüht war.

Mit Treue hing er auch am Vaterland, dem schon seine jugendliche Begeisterung gegolten hatte. Nach dem Tode Bismarcks fand er als damaliger Präsident der Deutschen Chemischen Gesellschaft einen warmen Ausdruck für die Gefühle der Liebe und Verehrung, der Bewunderung und Dankbarkeit für den unvergeßlichen Toten, dem wir den großen nationalen Aufschwung, ebenso wie den Aufschwung verdanken, den die chemische Industrie genommen hat (B. 31, 3341 [1898]). Der Ausbruch des Weltkrieges hat ihn aufs tiefste erregt und sein ganzes Wesen erfüllt. Seine Enkel sah er mit Sorge, aber mit Zuversicht in den Kampf ziehen, und noch auf dem Totenbett galten ihnen seine fürsorgenden Gedanken. Vielleicht hätte der bis dahin gesunde und kräftige, aus einer lang-

lebigen Familie stammende Mann die letzte Krankheit überwunden, wenn die Aufregung und Sorge der Zeit seinen Organismus nicht geschwächt hätte. So ist er dahingegangen nach wenigen Tagen Leidens, trotz seines Alters noch frisch und aufnahmefähig, voll von Arbeitsplänen.

Er war ein aufrechter, deutsch fühlender Mann, pflichttreu in seinem Beruf, zuverlässig in seiner Gesinnung. Ein Chemiker aus der guten alten Schule, der seinestheils dazu beigetragen hat, daß die deutsche Chemie sich eine achtunggebietende Stellung in der Welt erworben hat. Ein Forscher, der nicht in selbstsüchtiger Isoliertheit bloß eigene Arbeiten und Interessen gefördert, sondern in Sorgfalt und Mühe zahlreiche Schüler herangebildet hat, die er mit seinen idealen Auffassungen zu erfüllen wußte. Möge seine Tätigkeit vorbildlich bleiben und seine Arbeit bei seinen Schülern eine gedeihliche Fortsetzung finden, nachdem wieder Friede in die Welt eingezogen und die Bahn für kulturelle Arbeit wieder freigegeben ist!

Göttingen, April 1917.

O. Wallach.

## II. Wissenschaftlicher Teil.

Carl Liebermanns wissenschaftliche Tätigkeit beginnt mit der schon im ersten Teil dieses Nekrologs (S. 1139) erwähnten Promotionsarbeit, deren Ergebnisse er 1864 und 1865 in Zeitschriften mitteilte<sup>1)</sup>. Diese Erstlingsarbeit handelt von Stoffen der C<sub>3</sub>-Reihe, in denen wir heute dreifache Kohlenstoffbindung annehmen. Besonders wurde bei ihr das Ziel verfolgt, Abkömmlinge des Allylens C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> zu gewinnen, welche noch dessen Eigentümlichkeit besitzen, Silber durch Substitution aufzunehmen. Dies gelang durch die Reaktion des alkoholischen Kalis auf das Allyltribromid C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>3</sub>, die zur Bildung eines die Silberlösung fällenden Äthers C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>.O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> führte. Indem Liebermann für das darin enthaltene »fünfatomige« Radikal C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> den auch gegenwärtig noch üblichen Namen »Propargyl« — aus »Propyl« und »argentum« abgeleitet — einführte, nannte er diesen Äther Propargyl-äthyl-äther.

<sup>1)</sup> A. 131, 123 [1864]; 135, 266 [1865]. Z. 1864, 754.

Es war ein interessantes Gebiet, in das der junge Forscher durch diese Arbeit von seinem Lehrer Baeyer geführt wurde. Doch hat es ihn nicht nachhaltig gefesselt. Als er nach zweijähriger Unterbrechung durch praktische Tätigkeit (vergl. S. 1139–1140) die wissenschaftliche Arbeit 1867 wieder aufnahm, knüpfte er an jene ersten Versuche nicht an. Einige Ergänzungen<sup>1)</sup> folgten zwar 1871, aber die großen Untersuchungsreihen, die wir im Folgenden zu überblicken haben werden, brachten vornehmlich der aromatischen Chemie reichen Gewinn. Nur gelegentlich hat sich Liebermann später den Verbindungen der Fettreihe zugewendet.

Hatte die technische Beschäftigung mit den Farbstoffen des Krapps zwar Liebermann nicht ausreichende Befriedigung gewährt (vergl. S. 1140), so wurde er doch von dem wissenschaftlichen Problem der chemischen Aufklärung dieser Farbstoffe mächtig angezogen. Und hier begegnete er sich, wie schon an früherer Stelle (S. 1141) mitgeteilt wurde, mit C. Graebe. Der rasche und glänzende Erfolg der Untersuchung, die aus diesem gemeinsamen Interesse in den Jahren 1868 und 1869 entsprang, hat auf die Richtung von Liebermanns späteren Arbeiten wesentlichen Einfluß gewonnen. Auch hierbei bewährte sich seine Treue als hervorstechender Charakterzug. Denn die Motive, die in jener Jugendarbeit angeschlagen wurden, klingen auf allen Stufen seines Lebenswerkes nach. Das Alizarin als Farbstoff hatte seinen Blick auf alles Farbige gelenkt; als Erzeugnis pflanzlichen Lebens ließ es seinen Interessenkreis auf Naturstoffe überhaupt sich weiten, und wiederum wies es als Abkömmling eines hochmolekularen Teerkohlenwasserstoffs ihm ein enger begrenztes Sondergebiet künstlich herstellbarer Stoffe zu: die kondensierten aromatischen Verbindungen.

Wohl tritt hin und wieder im Verlauf der fast ein halbes Jahrhundert umfassenden Forscherarbeit ein Seitenthema hervor. Aber im großen und ganzen baut sie sich auf diesen drei Motiven auf, die in immer neuen Variationen durchgeführt werden und sich miteinander verflechten. Doch wäre es falsch, daraus schließen zu wollen, daß Liebermann allzu ängstlich an Gewohntem hing. Alle neuen Anregungen in Theorie und Methodik, die der gerade in jener Zeit mächtig flutende Strom chemischer Arbeit so reichlich brachte, nahm er in sich auf und nutzte sie für seine Ziele aus. Aber er ließ sich von ihnen nicht in ganz andere Bahnen lenken. Es wäre seiner Natur zuwider gewesen, Aufgaben, die ihm lieb geworden waren, und deren Lösung er — wenn auch nur langsam in zähem Ringen —

<sup>1)</sup> Mit Kretschmer, A. 158, 230 [1871].

fördern zu können hoffte, den Rücken zu kehren und sich einem neu eröffneten Gebiet zuzuwenden, weil es rascheren Ertrag der Arbeit unter Aufwendung geringerer Mühe versprach.

Das S. 1152 schon erwähnte Verzeichnis von Liebermanns Arbeiten zeigt, daß von 1868 ab bis zur Vollendung seines siebenten Lebensjahrzehnts (1911) kein Jahr vorübergegangen ist, das nicht eine ganze Reihe von Veröffentlichungen gebracht hätte. Zu den 349 Nummern, die es aufführt, sind in den Jahren 1912—1915 noch 14 weitere gekommen, drei davon erst nach Liebermanns Tode erschienen. Wollte man chronologisch diesen Arbeiten folgen, so würden sich gewisse zeitliche Höhepunkte abheben, die durch vielseitige und besonders erfolgreiche Tätigkeit ausgezeichnet sind; als solche könnte man etwa die Periode von 1873—1880 hervorheben, in welche die Aufklärung des Cörulignons, wichtige Funde im Naphthalin-Gebiete, der Ausbau der hydroxylierten Anthrachinone, die Entdeckung der Alkyl-oxanthranole und unerwartete Beobachtungen über Schwefelkörper fallen, dann wieder die Zeit von 1888—1892, welche die schönen Erfolge auf dem Gebiete der Coca-Alkaloide und die Entdeckung der Iso- und Allozimtsäure bringt. Aber die Zusammenhänge der Arbeiten würden bei solcher Schilderung sich verwischen. So wollen wir lieber die einzelnen Gegenstände in ihrer Förderung durch Liebermanns Arbeiten verfolgen, wenn auch diese Art der Betrachtung es mit sich bringt, daß wir häufig von Arbeiten aus dem Alter zu solchen aus früherer Zeit umkehren müssen.

#### Untersuchungen über die Farbstoffe des Krapps.

Auf gemeinsamem Heimwege vom Laboratorium — so erzählt Liebermann in seinem 1903 bei der Graebe-Feier gehaltenen Toast<sup>1)</sup> — hatten sich die beiden jungen Forscher gegenseitig die Absicht mitgeteilt, die Krappfarbstoffe wissenschaftlich zu bearbeiten (vergl. S. 1141). Am Freitag, den 21. Februar 1868 — nach einer freundlichen Mitteilung von Hrn. C. Graebe — begannen sie die gemeinschaftliche Untersuchung. »Der Sonntag wurde im Laboratorium verlebt« — so berichtet Hr. Graebe in einem Brief an seine Eltern — »und den Montag waren wir um 7 Uhr abends soweit, daß wir in der um 7½ Uhr beginnenden Sitzung der Chemischen Gesellschaft ein sehr wichtiges Resultat mitteilen konnten.«

Diese Mitteilung<sup>2)</sup> brachte die Entdeckung, daß sich beim Erhitzen des Alizarins mit Zinkstaub als einziges Produkt ein Kohlenwasserstoff bildet, »der die Zusammensetzung  $C_{14}H_{10}$  hat und in seinen

<sup>1)</sup> »Graebe-Feier« (Genf 1903), S. 74.

<sup>2)</sup> B. 1, 49 [1868].

Eigenschaften genau mit dem Anthracen übereinstimmt«. Es war also die kurz zuvor von Baeyer<sup>1)</sup> aufgefundene »Zinkstaub-Reaktion«, welche die beiden Experimentatoren so rasch zum Stammkohlenwasserstoff des von ihnen untersuchten Naturstoffs führte. Bewunderswert ist die Sicherheit, mit der sie ihn sogleich als Anthracen erkannten.

Mit diesem Fund war die damals als wahrscheinlich betrachtete Formel  $C_{10}H_6O_2$  des Alizarins<sup>2)</sup> widerlegt. An ihre Stelle trat die Formel  $C_{14}H_8O_4$ , die sich mit den älteren Analysen sogar besser vereinbaren ließ. Als bald teilte auch Strecker<sup>3)</sup> mit, daß neuere Analysen ihn zu derselben Formel geführt hätten.

Da nun Graebe aus den Eigenschaften des Alizarins die Ansicht gewonnen hatte<sup>4)</sup>, es gehöre in die Gruppe der Chinone, so ließ sich die empirische Formel  $C_{14}H_8O_4$  gleich weiter auflösen. Ein Chinon des Anthracens  $C_{14}H_{10}$  — der Name »Anthrachinon« wurde in jener ersten Mitteilung bereits eingeführt — mußte die Zusammensetzung  $C_{14}H_8O_2$  besitzen, die von derjenigen des Alizarins nur um 2 Sauerstoffatome abweicht. Graebe und Liebermann zogen daher sofort die Folgerung, das Alizarin sei ein »Bioxy-anthrachinon«,  $C_{14}H_8O_2(OH)_2$ .

Diese Folgerung führte sie auf Wege, das Alizarin künstlich aus dem Anthracen zu gewinnen. Am Beginn des folgenden Jahres — 11. Januar 1869 — konnten sie Proben von »künstlichem Alizarin« und Muster damit gefärbten Kattuns der Chemischen Gesellschaft vorlegen. Ihre kurze Mitteilung<sup>5)</sup> darüber schließen sie mit den prophetischen Worten, die schon auf S. 1153 dieses Nekrologs wiedergegeben sind.

Einige Monate später<sup>6)</sup> (am 28. Juni) teilen sie die Verfahren mit, die sie angewandt hatten. Das aus Anthracen durch Oxydation gewinnbare, von Anderson schon als »Oxanthracen« beschriebene Produkt, das sie nun als Anthrachinon auffaßten, hatten sie in ein Dibromderivat umgewandelt, das beim starken Erhitzen mit ganz konzentrierter Kalilauge Alizarin lieferte:



<sup>1)</sup> A. 140, 295 [1866]. — Vergl. in »Adolf von Baeyers Gesammelten Werken« (Braunschweig 1905), Bd. I, S. XIX.

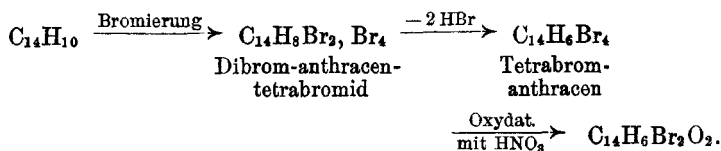
<sup>2)</sup> Die Geschichte des Alizarins haben C. Graebe und C. Liebermann in dem »Amtlichen Bericht über die Wiener Weltausstellung im Jahre 1873«, Bd. III, Abt. I<sup>3</sup> (Braunschweig 1876) geschildert. — Siehe ferner A. Spl.-Bd. 7, 291 ff. [1870].

<sup>3)</sup> Z. 1868, 263.

<sup>4)</sup> Vergl. dazu A. v. Baeyer, Z. Ang. 19, 1287 [1906].

<sup>5)</sup> B. 2, 14 [1869].      <sup>6)</sup> B. 2, 332 [1869].

Ein zweiter Weg zur Gewinnung des Dibrom-anthrachinons wird durch die folgende Formelreihe erläutert:



Zum ersten Male war hiermit — wie die Verfasser am Schlusse ihrer Mitteilung erwähnen — die »künstliche Bildung eines im Pflanzenreiche vorkommenden Farbstoffs« geglückt. Freilich erwiesen sich jene beiden Methoden, welche in England<sup>1)</sup> unter dem 18. Dezember 1868 und auch in anderen Staaten zum Patent angemeldet wurden, noch nicht als technisch brauchbar. Aber ein halbes Jahr später — am 25. Juni 1869 — konnten Caro, Graebe und Liebermann<sup>2)</sup> in England ein Patent auf dasjenige Verfahren einreichen, welches berufen war, jene von Graebe und Liebermann in ihrer ersten Mitteilung ausgesprochene Erwartung zu verwirklichen, und bis heute die Grundlage der Alizarin-Fabrikation geblieben ist: die Sulfurierung von Anthrachinon und daran schließende Kalischmelze der Sulfonsäure. Wie dieses Verfahren unter Teilnahme von Caro entdeckt, zugleich aber auch in England von W. H. Perkin aufgefunden wurde, hat in diesen »Berichten« schon Bernthsen<sup>3)</sup> in seinem Nekrolog auf Heinrich Caro geschildert, im Anschluß daran auch die eigenartige Versagung des preußischen Patentschutzes für das Verfahren besprochen.

Auch den zweiten Farbstoff der Krappwurzel — das Purpurin — behandeln Graebe und Liebermann in ihren ersten Veröffentlichungen<sup>4)</sup>. Er lieferte ihnen gleichfalls Anthracen bei der Zinkstaub-Destillation. Unter Berücksichtigung dieses Befundes leiteten sie aus den von den bisherigen Untersuchern gefundenen Analysenzahlen die Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5$  ab und betrachteten das Purpurin als Trioxy-anthracinon.

Viel später (1896) interessierte sich Liebermann für die geschichtliche Frage, wieweit in der früheren Zeit der Krappfärberei die Trennung der beiden Farbstoffe gelungen sei. Er untersuchte zu diesem Zweck mit S. Friedländer<sup>5)</sup> ältere Färbemuster und fand hierbei einige reich an Alizarin, andere wieder reich an Purpurin.

1) Patent Nr. 3850, erteilt am 15. Juni 1869.

2) Vergl. B. 3, 359 [1870].

3) B. 45, 2002 ff. [1912].

4) B. 1, 104 [1868]. A. Spl.-Bd. 7, 304 [1870].

5) B. 29, 2851 [1896].

In der frischen Krappwurzel sind die Farbstoffe als Glykoside enthalten. Die Formeln, welche in den älteren Arbeiten von Rochleder und von Schunck für das Glykosid des Alizarins — die Ruberythrinsäure — aufgestellt waren, paßten sich der nunmehr endgültig ermittelten Alizarin-Formel  $C_{14}H_8O_4$  nicht an. Die Analysen ließen sich aber mit einer Formel  $C_{26}H_{28}O_{14}$  vereinigen<sup>1)</sup>, welche für den hydrolytischen Zerfall in Alizarin und Zucker zu der einfachen Gleichung  $C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2C_6H_{12}O_6$  führt. Als Liebermann 1887 in den Besitz kaukasischer Krappwurzeln gelangte, kam er auf diese Frage zurück und bewies mit Bergami<sup>2)</sup> die Richtigkeit der Formel  $C_{26}H_{28}O_{14}$  durch neue Analysen, besonders aber durch quantitative Verfolgung der Hydrolyse an der Ruberythrinsäure selbst und ihrem Acetylderivat.

#### Weitere Durchforschung der Anthracen-Gruppe.

Die Erkenntnis, daß die Farbstoffe des Krapps in ihrer Struktur vom Anthracen abzuleiten sind, mußte zu einer eingehenderen Beschäftigung mit diesem Kohlenwasserstoff und seinen Abkömmlingen auffordern. Graebe und Liebermann widmeten sich ihr zunächst gemeinschaftlich. In einer zusammenfassenden Abhandlung<sup>3)</sup> berichten sie 1870 über ihre Versuche, welche hauptsächlich die Wasserstoff-Additionsprodukte des Anthracens und die Halogenderivate des Anthracens wie auch des Anthrachinons betrafen. Der Bestand des heute so ausgedehnten Anthracen-Gebietes war damals noch recht bescheiden. Nur 22 »Derivate, deren Formeln analytisch festgestellt sind«, umfaßt die Tabelle, welche die Verfasser am Schlusse ihrer Abhandlung geben.

Über die »Konstitution des Anthracens und seiner Derivate« bringt diese Abhandlung bereits bemerkenswerte, wenn auch nicht abschließende Betrachtungen. Die Ansicht, daß das Anthracen in derselben Weise aus drei Benzolringen gebildet sei, wie das Naphthalin aus zwei, war schon 1868 in der ersten vorläufigen Mitteilung über das Alizarin ausgesprochen worden. Maßgebend dafür war die Überlegung gewesen, daß »das Benzol  $C_6H_6$ , das Naphthalin  $C_{10}H_8$  und das Anthracen  $C_{14}H_{10}$  eine Reihe von Kohlenwasserstoffen bilden, die sich durch die Differenz  $C_4H_2$  unterscheiden. Unter Annahme der kurz zuvor von Erlenmeyer aufgestellten und von Graebe be-

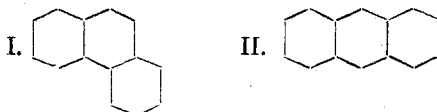
<sup>1)</sup> A. Spl.-Bd. 7, 296 [1870].

<sup>2)</sup> B. 20, 2241, 2247 [1887].

<sup>3)</sup> A. Spl.-Bd. 7, 257 [1870]. — Vorläufige Mitteilung: B. 1, 186 [1868].

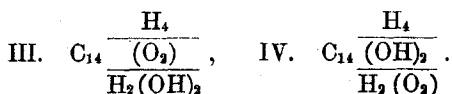


wiesenen Naphthalin-Formel ließen sich hiernach die beiden Symbole I und II für das Anthracen aufstellen. Beide konnten mit der damals



bereits bekannten Limprichtschen Synthese des Anthracens aus Benzylchlorid in Einklang gebracht werden. In der Auswahl freilich trafen Graebe und Liebermann noch nicht das Richtige. Sie bevorzugten die Formel I, die wir heute dem zu jener Zeit noch nicht entdeckten Phenanthren beilegen, und ließen sich dabei durch Berthelots pyrogenetische Synthese des Anthracens aus Styrol und Benzol leiten, die ihnen mit I besser als mit II vereinbar schien.

Aus der Tatsache, daß das Alizarin bei der Oxydation Phthalsäure — nicht aber eine substituierte Phthalsäure oder eine Naphthalin-dicarbonensäure oder eine Benzol-tetracarbonsäure — liefert, wurde ferner der wichtige Schluß gezogen, daß das Alizarin seine vier Sauerstoffatome auf den mittleren und einen äußeren Benzolkern verteilt enthalte, seine Formel sich also bezüglich der Verteilung der Wasserstoff-, Chinonsauerstoff-Atome und Hydroxyle auf die drei Ringe nach III oder IV auflösen lasse<sup>1)</sup>:



Mit richtigem Gefühle bevorzugten sie als wahrscheinlicher die Formel III, welche sich in der Zukunft bekanntlich bestätigt hat.

Diese Betrachtungen haben den Grund zur vollständigen Aufklärung der Alizarin- und Purpurin-Struktur gelegt, die sich in den folgenden Jahren entwickelte. In Liebermanns Laboratorium entdeckte 1872 van Dorp<sup>2)</sup> die Synthese des Anthracens aus Benzyl-toluol, aus welcher für das Anthracen die Formel II an Stelle von I folgte. Fittig<sup>3)</sup> faßte 1873 die Gründe zusammen, die für das Anthrachinon zur »Doppelaceton«-Formel  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$  führen. Und Baeyer<sup>4)</sup> fand 1873 und 1874 mit Grimm und H. Caro die schönen Synthesen

<sup>1)</sup> Die damals ebenfalls noch mögliche Formel  $C_{14} \frac{H_4}{H(OH)} \frac{H(OH)}{H(OH)(O_2)}$  zogen

Graebe und Liebermann nicht in Erwägung.

<sup>2)</sup> B. 5, 1070 [187]. — S. dazu Graebe, B. 6, 65 [1873].

<sup>3)</sup> B. 6, 167 [1873].

<sup>4)</sup> B. 6, 506 [1873]; 7, 968 [1874].

des Alizarins und Chinizarins durch Kondensation der Phthalsäure mit Brenzcatechin bezw. Hydrochinon auf, aus denen im Verein mit der Überführbarkeit dieser beiden Dioxy-anthrachinone in ein und dasselbe Trioxy-anthrachinon<sup>1)</sup> (Purpurin) für das Alizarin die 1.2-Stellung, für das Purpurin die 1.2.4-Stellung der Hydroxyle sich ergab.

Noch eine zweite gemeinschaftliche Annalen-Arbeit<sup>2)</sup> veröffentlichten Graebe und Liebermann im Jahre 1871. In ihr ist das Monoxy-anthrachinon<sup>3)</sup> beschrieben, das sich aus der Anthrachinon-monosulfonsäure durch gemäßigte Kalischmelze bildet, und die wichtige Beobachtung enthalten, daß sich dieses Monoxy-Derivat bei fortgesetzter Kalischmelze zu einem Dioxy-anthrachinon — dem Alizarin — oxydiert.

Inzwischen war der gemeinschaftlichen Arbeit durch Graebes Fortgang aus Berlin ein Ende gesetzt worden. Liebermann wurde zunächst für einige Jahre von anderen Themen gefesselt (s. S. 1177, 1181) und wandte sich erst 1874 wieder dem Anthracen-Gebiete zu.

Vor dieser Pause hatte er noch 1872 mit Chojnacki<sup>4)</sup> gezeigt, daß das aus Opiansäure beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure entstehende »Rufiopin« als ein Tetraoxy-anthrachinon aufzufassen ist. Diese Untersuchung stand unter dem Einfluß eines Fundes von Benno Jaffé<sup>5)</sup>, der die in ähnlicher Weise aus Gallussäure gebildete »Rufigallussäure« als Anthrachinon-Derivat erkannt hatte.

In der 1876 erschienenen Annalen-Abhandlung<sup>6)</sup>, welche die in den Jahren 1874—1876 mit mehreren Schülern (Troschke, O. Fischer, Giesel) ausgeführten Arbeiten<sup>7)</sup> zusammenfaßt, bezeichnet Liebermann als allgemeines Ziel dieser Untersuchungen: »den Zusammenhang der Oxy-anthrachinone unter sich und die Isomerieverhältnisse in der Anthrachinon-Gruppe aufzuklären.« War doch inzwischen die Zahl der bekannten hydroxylierten Anthrachinone durch Beiträge verschiedener Forscher bis auf 19 gestiegen. Zwei Methoden dienen ihm nun besonders, um Oxy-anthrachinone niederen und höheren Hydroxylierungsgrades mit einander in Beziehung zu bringen. Die beim Monoxy-anthrachinon

<sup>1)</sup> Baeyer und Caro, B. 7, 152 [1874].

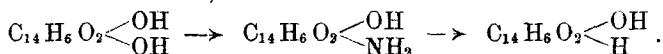
<sup>2)</sup> A. 160, 121 (1871). — Vorläufige Mitteilungen: B. 2, 678 [1869]; 3, 634 [1870]; 4, 108 [1871].

<sup>3)</sup> S. ferner Liebermann, B. 5, 868 [1872]; A. 183, 151 [1876].

<sup>4)</sup> A. 162, 321 [1872]. <sup>5)</sup> B. 3, 694 [1870]. <sup>6)</sup> A. 183, 145 [1876].

<sup>7)</sup> B. 8, 379, 974, 1643 [1875]; 9, 329 [1876].

zuerst beobachtete Umwandlung in der Kalischmelze (s. o.) ließ sich auch für manche andere Oxy-anthrachinone wiederholen und bot also ein mehrfach anwendbares Mittel zur Einführung eines neuen Hydroxyls. Umgekehrt kann man ein Hydroxyl, wie schon 1864 Schützenberger und Schiffert an einem Beispiel gefunden hatten, durch Reduktion mit Zinnsalz in alkalischer Lösung entziehen. Liebermann verallgemeinert diese bemerkenswerte Reaktion und findet einen neuen Weg zur Erreichung des gleichen Zieles, beruhend auf dem Austausch eines Hydroxyls gegen Amid durch Einwirkung von Ammoniak und darauf folgender Eliminierung der Amid-Gruppe mittels der Diazo-Reaktion, z. B.:



So wird das Alizarin in Monoxy-anthrachinon, das Purpurin in das bis dahin wenig gekannte, dem Alizarin isomere Purpuroxanthin umgewandelt, welches in kleiner Menge im Krapp vorkommt. Die Reihe der zweifach hydroxylierten Anthrachinone wird ferner durch ein wichtiges Glied vermehrt, das den Namen »Chrysazin« erhält, da es aus der Chrysamminsäure, die von Schunck als Produkt der Einwirkung von Salpetersäure auf Aloe entdeckt war und ein Tetra-nitro-dioxy-anthrachinon ist, gewonnen wird, wenn man die Nitrogruppen reduziert und die Aminogruppen dann entfernt<sup>1)</sup>. Verschmelzen mit Kali ließ hieraus ein neues Trioxy-anthrachinon — das Oxy-chrysazin — entstehen.

In späterer Zeit (1885—1886) hat Liebermann mit St. v. Kostanecki<sup>2)</sup> das Material an Oxy-anthrachinonen (und homologen Oxy-anthrachinonen) auf synthetischem Wege durch die sogenannte »Rufi-reaktion« außerordentlich vermehrt, deren älteste Beispiele S. 1167 in der Bildung von Rufigallussäure und Rufiopin schon erwähnt wurden. Sie besteht darin, daß Oxycarbonsäuren der Benzol-Reihe mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt werden. Aber nicht in allen Fällen wurden hierbei Oxy-anthrachinone erhalten. Vielmehr ergab sich die Gesetzmäßigkeit, daß nur dann dieser Erfolg erzielt wird, wenn in der angewandten Oxsäure ein Hydroxyl zum Carboxyl sich in *meta*-Stellung befindet.

Umgekehrt können Oxy-benzoesäuren aus Oxy-anthrachinonen durch Spaltung bei längerem Schmelzen mit Kali erhalten werden. Auch die Verfolgung dieser Reaktion<sup>3)</sup> führte zur Entscheidung wichtiger Stellungsfragen.

<sup>1)</sup> s. auch B. 11, 1610 [1878].

<sup>2)</sup> B. 18, 2142 [1885]; 19, 329 [1886]. A. 240, 256 [1887].

<sup>3)</sup> Liebermann und Dehnst, B. 12, 1287, 1597 [1879].

Die Reihe der Alizarin-Isomeren hat Liebermann (mit Schoeller) 1888 noch um ein weiteres Glied vermehrt, das er — weil zuletzt aufgefunden — »Hystazarin« nannte<sup>1)</sup>. Es besitzt ein besonderes Interesse, weil es die beiden Hydroxyle — ebenso wie das Alizarin — in der *ortho*-Stellung zueinander enthält. Aufgefunden wurde es bei der Wiederholung der schon S: 1166 — 1167 erwähnten Versuche von Baeyer und Caro, in denen die Synthese des Alizarins aus Brenzcatechin und Phthalsäure-anhydrid geglückt war, als Begleiter des Alizarins. In viel späterer Zeit (1902) ist Liebermann noch einmal auf dieses 2.3-Dioxy-anthrachinon zurückgekommen und machte dabei mit Hohenemser<sup>2)</sup> die höchst bemerkenswerte Beobachtung, daß es sich bei mehrstündigem Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure größtenteils zu 1.2-Dioxy-anthrachinon (Alizarin) umlagert. Er erklärt diese Umlagerung durch die Annahme, daß das Hystazarin innerhalb der heißen Schwefelsäure allmählich in Phthalsäure und Brenzcatechin zerfällt, diese Spaltstücke aber sogleich zu dem in Schwefelsäure sehr beständigen Alizarin wieder zusammentreten.

Wenn Liebermann den Untersuchungen über hydroxylierte Anthrachinone und ihre Methyl-Homologen eine so große Ausdehnung gab, so geschah dies keineswegs nur aus Freude an der Herstellung neuer Verbindungen. Er wollte ein möglichst lückenloses Material sammeln, um den Einfluß der verschiedenen Hydroxyl-Stellungen auf gewisse Eigenschaften verfolgen zu können. Die wichtigen Schlüsse, die sich daraus für die Theorie der Beizenfärbung ergaben, werden an späterer Stelle (S. 1191) gewürdigt werden. Neben den tinktoriellen Eigenschaften interessierte ihn besonders das spektroskopische Verhalten. Mit v. Kostanecki zeigte er<sup>3)</sup>, daß jeder Stellung der Hydroxyle ein charakterisches Absorptionsspektrum (in konzentrierter Schwefelsäure) entspricht, welches durch gleichzeitige Gegenwart von Methylgruppen nur wenig verschoben wird.

Die Gruppe der Methyl-Homologen aber verdiente eine besondere Beachtung, weil sich herausstellte, daß auch ihr Naturstoffe angehören, nämlich die in der Rhabarberwurzel vorkommende Chrysophansäure und das sie darin begleitende Emodin. Schon beim Beginn ihrer gemeinsamen Untersuchungen hatten Graebe und Liebermann<sup>4)</sup> vermutet, daß die Chrysophansäure dem Alizarin in ihrer Konstitution verwandt sei. Die Zinkstaub-Destillation lieferte ihnen einen Kohlenwasserstoff, den sie für Anthracen hielten. A's Liebermann nun 1875 in den Besitz von Emodin kam, führten ihn

1) B. 21, 2501, 2503 [1888].    2) B. 35, 1778 [1902].

3) B. 19, 2327 [1886]; 21, 2527 [1888].

4) B. 1, 104 [1868]. A. Spl.-Bd. 7, 306 [1870].

die Analysen dazu, die Formel  $C_{15}H_{10}O_5$  dafür als wahrscheinlich zu betrachten<sup>1)</sup>. Der aus dem Emodin durch Zinkstaub-Destillation hervorgehende Kohlenwasserstoff erwies sich zwar wiederum als sehr ähnlich dem Anthracen; die Vermutung aber, er sei ein Methyl-anthracen, das sich vom Anthracen in Eigenschaften und prozentischer Zusammensetzung nicht viel unterscheidet, wurde durch den Befund zur Gewißheit, daß er bei der Oxydation eine Anthrachinon-carbonsäure liefert. In gleicher Weise erkannten alsbald Liebermann und O. Fischer<sup>2)</sup> den Kohlenwasserstoff aus Chrysophansäure als Methyl-anthracen. Chrysophansäure erschien hiernach als Dioxy-, Emodin als Trioxy-methyl-anthrachinon. So ergab sich »die interessante Tatsache, daß, während die Krappwurzel Anthrachinonfarbstoffe enthält, die zueinander in den Beziehungen einer einfachen Oxydationsfolge stehen, eine ähnliche Reihe in den Hauptfarbstoffen der Rhabarberwurzel von den Homologen des Anthrachinons vorkommt.«

Die Carbonsäuren der Anthracen-Gruppe, auf deren einen Vertreter hier soeben Bezug genommen wurde, haben Liebermann noch in einigen anderen Arbeiten beschäftigt<sup>3)</sup>. Hierbei gelang es ihm, drei isomere Anthracen-monocarbonsäuren herzustellen und damit zum erstenmal ein Beispiel für die aus der Anthracen-Formel ableitbare Existenz dreier isomerer Monosubstitutions-Derivate zu liefern<sup>4)</sup>.

Während die Kenntnis der hydroxylierten Anthrachinone durch immer neue Untersuchungen vervollständigt wurde, fehlten anfänglich zuverlässige Beobachtungen über die eigentlichen Phenole der Anthracen-Reihe, d. h. solche Oxy-Derivate des Anthracens, welche Hydroxyl in den seitenständigen Benzolkernen tragen, ohne daß die mittleren CH-Glieder verändert sind. In den Jahren 1878 und 1879 füllte Liebermann mit Boeck und Hörmann diese Lücke aus<sup>5)</sup>. Durch Sulfurierung des Anthracens wurden zwei isomere Disulfonsäuren gewonnen, die bei der Kalischmelze zwei Dioxy-anthracene (Chrysazol und Rufol) ergaben. Eine Anthracen-mono-sulfosäure ließ sich durch direkte Sulfurierung nicht gewinnen, wohl aber durch passende Reduktion der Anthrachinon-monosulfosäure. Aus ihr wurde ein einfaches Phenol des Anthracens — das Anthrol  $C_{14}H_9(OH)$  — erhalten, das, wie die Oxydation seines Acetylderivats zeigte, in

<sup>1)</sup> B. 8, 970 [1875]. — S. auch B. 9, 1775 [1876].

<sup>2)</sup> B. 8, 1102 [1875]. — S. ferner A. 183, 158 [1876]; 310, 364 [1900].

<sup>3)</sup> Vergl.: B. 2, 678 [1869]; 8, 246 [1875]; 10, 1618 [1877]; 17, 888 [1884]. A. 160, 121 [1871].

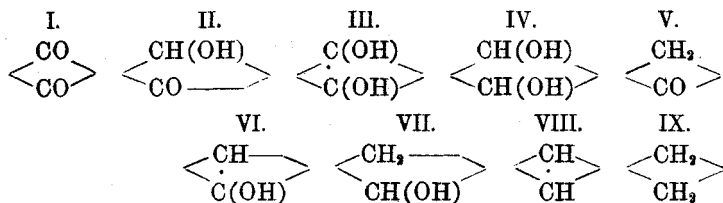
<sup>4)</sup> B. 13, 47 [1880].

<sup>5)</sup> Vergl.: B. 11, 1610, 1613 [1878]; 12, 182, 589 [1879]; 15, 510 [1882]. A. 212, 26, 42 [1882]. D. R. P. 21178 (Frdl. 1, 538).

der Stellung seines Hydroxyls dem gewöhnlichen Oxy-anthrachinon entspricht. Während aber dieses beim Schmelzen mit Kali ein Sauerstoffatom aufnimmt, um in Alizarin überzugehen (vergl. S. 1167), erleidet das Anthrol in der Kalischmelze keine Hydroxylierung. Später (1882) beobachtete Liebermann mit Hagen<sup>1)</sup> die auffallende Leichtigkeit, mit der das Anthrol — schon durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure im offenen Gefäß — fast quantitativ in seine Alkyläther verwandelt werden kann. In demselben Jahre diente es ihm und Bollert<sup>2)</sup> zur Gewinnung des Anthramins,  $C_{14}H_9.NH_2$ ; dieses Anilin der Anthracen-Reihe, zu dem gleichzeitig auch H. Römer auf anderem Wege gelangte, entsteht leicht aus dem Anthrol durch Erhitzen mit 10-proz. wäßrigem Ammoniak auf  $250^\circ$ . Sowohl bei der Ätherifizierung wie bei dem Austausch des Hydroxyls gegen  $NH_2$  erwies sich das Anthrol durch diese Feststellungen reaktionsfähiger, als die beiden Naphthole.

Die Auffindung des Anthrols gehört in eine Serie von Untersuchungen, die Liebermann in den Jahren 1876—1881 ausführte und 1882 unter dem Titel: »Reduktionsversuche in der Anthrachinon-Reihe« in einer umfangreichen Abhandlung<sup>3)</sup> zusammenfaßte. Sie ist reich an interessanten Ergebnissen, welche den mittleren Ring des Anthracen-Moleküls in seinem eigenartigen Verhalten beleuchten. Mit größter erfolggekrönter Experimentierkunst ist Liebermann hier plangemäß dem Ziele nachgegangen, die verschiedenen Möglichkeiten zu verwirklichen und zu studieren, welche für die Beladung der beiden mittelsten Anthracen-Kohlenstoffatome mit Sauerstoff und Wasserstoff bestehen.

Wenn man der Doppelketon-Gruppe des Anthrachinons (I in der hier folgenden Zusammenstellung) schrittweise Wasserstoff zuführt und Sauerstoff entzieht, so ergeben sich die folgenden Umformungen II—IX als möglich:



Das Symbol VIII entspricht dem Anthracen, IX dem Anthracen-*ms*-dihydrid, das Graebe und Liebermann schon bei ihren ersten

<sup>1)</sup> B. 15, 1427 [1882].

<sup>2)</sup> B. 15, 226, 852 [1882]. A. 212, 56 [1882].

<sup>3)</sup> A. 212, 1—121 [1882]. — S. ferner B. 21, 435, 1172 [1888].

Arbeiten durch Reduktion von Anthracen mit Natriumamalgam oder Jodwasserstoffsäure erhalten hatten<sup>1)</sup>, und das, wie nun gefunden wird, das Endprodukt der Reduktion von Anthrachinon bildet, wenn man mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im offenen Gefäß kocht. Nunmehr handelte es sich darum, die Zwischenstufen II—VII zu kennzeichnen. Unter ihnen wird man heute II und III alsbald als desmotrop ansprechen, und ebenso V und VI; auch Liebermann deutet diese Betrachtungsweise, die damals noch nicht so nahe lag, bereits an<sup>2)</sup>. Aufzusuchen waren also eigentlich vier Reduktionsstufen: II (= III), IV, V (= VI) und VII. Neben dem Anthrachinon selbst dienten hierbei seine Oxy- und Sulfo-Derivate<sup>3)</sup> als Gegenstände der Untersuchung. Als Reduktionsmittel wurden Jodwasserstoffsäure mit Phosphor unter vorsichtiger Abstufung der Wirkungsbedingungen, ferner Zinkstaub in Verbindung mit fixem Alkali oder mit Ammoniak verwendet.

Das dem Symbol III entsprechende Reduktionsprodukt des Anthrachinons kann man als sein »Hydrochinon« bezeichnen. Auf der Suche nach diesem »Anthrahydrochinon« hatten schon 1870 Graebe und Liebermann<sup>4)</sup> die Beobachtung gemacht, daß Anthrachinon bei der Behandlung mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge mit roter Farbe in Lösung geht. Aus der roten Lösung, die sich an der Luft bald unter Abscheidung von Anthrachinon entfärbt, hatten sie durch Salzsäure unter sorgsamem Abschluß der Luft einen gelblichen, sehr veränderlichen Stoff niedergeschlagen, dessen Analyse auf die Formel des Anthrahydrochinons stimmte. Liebermann suchte nun, die Konstitution dieses Stoffs, der aus Anthrachinon durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen gebildet ist, zu ermitteln. Ist er entsprechend III ein wirkliches Anthrahydrochinon mit zwei Hydroxylen oder entsprechend II ein »Oxanthranol« mit nur einem Hydroxyl? Da die Acetylierung keinen sicheren Anschluß hierüber lieferte, wandte er sich der Alkylierung zu und erzielte hierbei ein höchst überraschendes Ergebnis.

Als nämlich jene rote Lösung mit Äthyljodid oder homologen Alkylhalogeniden behandelt wurde, entstanden eine Reihe prächtig krystallisierter Verbindungen, die durch Eintritt eines Alkyls gebildet sind. Aber die nähere Untersuchung<sup>5)</sup>, an der sich Landshoff und

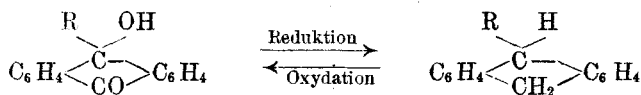
<sup>1)</sup> A. Spl.-Bd. 7, 265 [1870].    <sup>2)</sup> A. 212, 64 [1882].

<sup>3)</sup> B. 12, 189 [1879].

<sup>4)</sup> B. 3, 635 [1870]. A. 160, 126 [1871].

<sup>5)</sup> B. 13, 1596 [1880]; 14, 452, 455, 462 [1881]. — S. auch B. 18, 2150 [1885]; 21, 1175 [1888].

Walder beteiligten, zeigte, daß dieses Alkyl nicht an Sauerstoff, sondern an Kohlenstoff gebunden ist. Denn bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure wurden fast quantitativ Alkyl-anthracen-dihydride erhalten; es wird also der Sauerstoff entfernt, ohne daß zugleich das Alkyl abgespalten wird. Und diese Kohlenwasserstoffe ließen sich wiederum fast quantitativ durch gemäßigte Oxydation in die sauerstoffhaltigen Verbindungen zurückführen, aus denen sie durch Reduktion gewonnen waren. Die Erscheinungen zwangen mithin zu der Deutung, daß die Alkylierungsprodukte, welche das erste Reduktionsprodukt des Anthrachinons liefert, *C*-Alkyl-Derivate vom Typus II (S. 1171) — »Alkyl-oxanthranole« — sind:



und demnach in eine Reihe mit dem »Phenyl-oxanthranol« gehören, das kurz zuvor Baeyer auf ganz anderem Wege — vom Phenolphthalein ausgehend — erhalten hatte. In den letzten Jahren hat Kurt H. Meyer<sup>1)</sup> wertvolle Ergänzungen zu diesem Teile von Liebermanns Untersuchung geliefert, indem er zeigte, daß neben der *C*-Alkylierung, die mit der allbekannten Bildung von *C*-Alkylacetessigestern in Parallele gesetzt werden kann, auch *O*-Alkylierung eintritt; ihm gelang es auch, das Anthrahydrochinon (III) krystallisiert zu erhalten und das ihm desmotrop-isomere Oxanthranol II (von ihm Oxanthron genannt) zu gewinnen.

Während Liebermann mit diesen Versuchen beschäftigt war, teilte der österreichische Chemiker H. v. Perger<sup>2)</sup> die wichtige Entdeckung mit, daß bei der Reduktion von Anthrachinon mit Zinkstaub und warmem Ammoniak (statt Kali) zwei weitere Wasserstoffatome unter Austritt eines Sauerstoffatoms aufgenommen werden und das Hydroanthranol (VII, S. 1171) gebildet wird, das mit überraschender Leichtigkeit durch Wasserabspaltung in Anthracen übergeht. Ein im seitlichen Benzolkern ein Hydroxyl tragendes Derivat dieses Typs hatten vorher schon Liebermann und Giesel<sup>3)</sup> unter den Produkten gefunden, welche aus Chinizarin bei der Reduktion mit Jodwasserstoff gebildet werden. *C*-Alkyl-Derivate des Hydroanthranols erhielten nun Liebermann und Tobias<sup>4)</sup>, wenn sie bei der alkylierenden Reduktion des Anthrachinons stärkeres Alkali anwendeten;

<sup>1)</sup> A. 379, 43, 47, 60, 67 [1911]

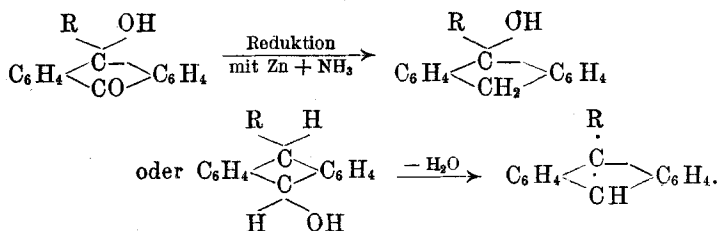
<sup>2)</sup> J. pr. [2] 23, 137 [1881].

<sup>3)</sup> B. 10, 609 [1877]; 11, 1610—1611 Anm. [1878]. A. 212, 15 [1882].

<sup>4)</sup> B. 14, 795 [1881].



und unter Benutzung der Pergerschen Reduktionsmethode konnten sie die gleichen Verbindungen, welche bei Behandlung mit Alkohol und Salzsäure sich in Anthracen-Homologe umwandeln, aus den C-Alkyl-oxanthranolen bereiten:



Schon beim Beginn seiner Reduktions-Arbeiten hatte Liebermann mit Topf<sup>1)</sup> gefunden, daß man die Wirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Anthrachinon  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ , welche schließlich zum Anthracen-dihydrid (IX) führt (vergl. S. 1171—1172), durch Herabsetzung der Dauer und der zugesetzten Phosphormenge, mäßigen und auf der Stufe des Anthranols  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$  festhalten kann. Bei dieser Nomenclatur bevorzugte er die Formel VI; Kurt H. Meyer hat im Verlaufe seiner schon erwähnten Untersuchungen später gezeigt, daß die von Liebermann beschriebene Verbindung nach V zu formulieren und daher besser Anthron zu benennen ist, und das ihr desmotropisomere eigentliche Anthranol VI kennen gelehrt<sup>2)</sup>. Für sein Anthranol fand Liebermann mit Gimbel<sup>3)</sup> 1887 eine bequemere Darstellungsmethode in der Reduktion des Anthrachinons mit Zinn und Salzsäure in Eisessig auf, und ein Oxy-Derivat beobachtete er mit S. E. Simon<sup>4)</sup> bei der Behandlung von Oxy-anthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak.

So waren also die möglichen Reduktionsstufen des Anthrachinons fast lückenlos nachgewiesen. Nur eine fehlte noch: das Anthrahydrochinon-dihydrid (IV auf S. 1171). Erst viel später (1904) haben Haller und Guyot dessen C-Diaryl- und Dialkyl-Derivate kennen gelehrt, indem sie Anthrachinon mit magnesiumorganischen Verbindungen reagieren ließen<sup>5)</sup>.

Die Reduktion in ihren verschiedenen Abstufungen hat Liebermann nicht nur am Anthrachinon selbst, sondern auch an den Oxy-anthrachinonen verfolgt. Im Zusammenhang hiermit ergaben sich Befunde von biochemischem und pharmakologischem Interesse. Denn es zeigte sich, daß ein natürlich gebildeter Stoff — das Arraroba-

<sup>1)</sup> B. 9, 1201 [1876].

<sup>2)</sup> A. 379, 39, 55 [1911].

<sup>3)</sup> B. 20, 1854 [1887].

<sup>4)</sup> B. 14, 1264 [1881].

<sup>5)</sup> Bl. [3] 31, 795 [1904]; 33, 1104, 1144 [1905]

oder Goapulver, das insbesondere gegen Psoriasis therapeutische Anwendung findet, — als Hauptbestandteil nicht, wie bis dahin angenommen war, die Chrysophansäure enthält, sondern eine Reduktionsstufe derselben: das Chrysarobin, welches in alkalischer Lösung durch Luftoxydation in Chrysophansäure übergeht. Aus diesem mit P. Seidler ermittelten Sachverhalt<sup>1)</sup> schöpfte Liebermann die Ansicht, daß die Heilwirkung des Goapulvers auf der Fähigkeit des Chrysarobins zur Autoxydation beruhe, und in Verfolgung dieses Gedankenganges erwartete er, unter den Reduktionsprodukten der Oxyanthrachinone therapeutischen Ersatzmitteln des Chrysarobins zu begegnen. Als besonders leicht zugänglich empfahlen sich hierfür die Produkte, die aus den technischen Alizarinmarken durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak gewonnen werden können. Sie erwiesen sich in der Tat als Heilmittel gegen dieselben Hautleiden, welche durch Chrysarobin bekämpft werden, und wurden 1888 in die dermatologische Praxis unter dem Namen »Anthrarobin« eingeführt<sup>2)</sup>, konnten aber das wirksamere Chrysarobin nicht ersetzen. In neuester Zeit ist Unna<sup>3)</sup> auf Liebermanns Gedankengang zurückgekommen und hat nach systematischem Studium über den Einfluß der Hydroxylstellung auf die therapeutische Wirksamkeit das 1.8-Dioxy-anthranol (\*Cignolin\*) als Heilmittel gegen Psoriasis empfohlen.

In die Zeit der Reduktionsarbeiten fallen auch einige Untersuchungen<sup>4)</sup> über die Einwirkung von Salpetersäure und von niedrigeren Oxyden des Stickstoffs auf Anthracen, sein Dihydrid und den Anthrol-äthyläther. Sie wurden mit Lindemann, Landshoff und Hagen angestellt und verfolgten das Ziel, Nitroderivate des Anthracens zugänglich zu machen, während es bisher nur gelungen war, solche des Anthrachinons zu erhalten. Auch diese Versuche kennzeichneten die Mittelgruppe des Anthracen-Moleküls in ihrer Eigenart. Doch führten sie nicht zu strukturell klaren Ergebnissen. Erst zwanzig Jahre später zeigte Meisenheimer<sup>5)</sup>, daß Liebermann sein Ziel erreicht hatte, ohne es zu erkennen. Denn die von ihm als »Nitroso-anthron« aufgefaßte Verbindung, die er aus dem Produkt der

<sup>1)</sup> B. 11, 1603 [1878]; 21, 435 [1888]; A. 212, 29 [1882]. — S. ferner: O. Hesse, A. 309, 53 [1899]. — Jowett, Potter, Soc. 81, 1575 [1903]. — O. Fischer, Falco, Groß, J. pr. [2] 83, 208 [1911]. — Iwakawa, C. 1911, II 970.

<sup>2)</sup> B. 21, 447 [1888]. Archiv f. Dermatologie u. Syphilis 15, 193 [1888]. Therapeut. Monatshefte 1888, April.

<sup>3)</sup> C. 1916 II, 339. — S. ferner C. 1917 I, 121, 1131.

<sup>4)</sup> B. 13, 1584 [1880]; 14, 467 [1881]; 15, 1794 [1882].

<sup>5)</sup> B. 33, 3547 [1900]. A. 323, 205 [1902].

Anlagerung von Stickstoffdioxid an Anthracen durch Übergießen mit verdünntem Alkali gewonnen hatte, entpuppte sich als *meso*-Nitroanthracen.

Die reiche Ernte, die Liebermann bei der Beackerung des Anthracen-Gebietes heimbrachte, wurde größtenteils während des kurzen Zeitraumes von 1874—1882 erzielt — ein Zeitraum, der keineswegs vollständig durch diese Aufgabe ausgefüllt wurde, sondern auch auf anderen Gebieten, wie wir in den nächsten Abschnitten sehen werden, schöne Erfolge brachte. Nach 1888 ist das Anthracen in Liebermanns Interessen zurückgetreten. Gelegentlich hat er sich zwar bis in seine letzten Lebensjahre von Zeit zu Zeit dem Arbeitsgebiet seiner früheren Periode wieder zugewandt<sup>1)</sup>, aber meist nur, um kleinere Ergänzungen älterer Versuche vorzunehmen, die zuweilen durch neue Funde anderer angeregt waren. So untersuchte er z. B. 1904 unter dem Einfluß von Gombergs Entdeckung des Triphenylmethyls aufs neue mit Glawe und Lindenbaum die sehr reaktionsfähigen Chloride, welche aus den Alkyl- und Aryl-oxanthranolen durch Austausch des Hydroxyls gegen Chlor entstehen und in ihrer Struktur dem Triphenyl-chlor-methan ähneln<sup>2)</sup>.

Für die Farbstoff-Industrie wurde bekanntlich seit 1888 die hoch hydroxylierten, durch oxydierende Wirkung der Schwefelsäure zugänglichen Anthrachinone infolge von Entdeckungen, die R. Bohn in der Badischen Anilin- und Sodafabrik und R. E. Schmidt in den Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. machten, außerordentlich bedeutungsvoll. Mit den hierdurch erschlossenen Stoffen hat sich Liebermann nicht mehr beschäftigt. Aber es soll nicht unerwähnt bleiben, daß Arbeiten, die er in den Jahren 1882—1884 mit Hagen und Lifschütz über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Dinitro-anthrachinon ausgeführt hatte<sup>3)</sup>, durch jene in der Technik erzielten Erfolge neues Interesse gewannen.

#### Untersuchungen in den Gruppen des Naphthalins und anderer kondensierter, aromatischer Systeme.

Die im vorigen Abschnitt zuletzt kurz erwähnte Untersuchung über die Veränderung des Dinitro-anthrachinons durch starke Schwefelsäure führt zu einer der ersten Arbeiten Liebermanns zurück, mit der er das Naphthalin-Gebiet betrat. Auch bei ihr handelte es sich

<sup>1)</sup> Vergl.: B. 33, 1658 [1900]; 35, 1778 [1902]; 37, 646 [1904]; 38, 1784, 1797, 1799, 3802 [1905]; 39, 2089 [1906]; 41, 1423 [1908]; 43, 1007 [1910]; 47, 1011 [1914].

<sup>2)</sup> B. 37, 3337 [1904].

<sup>3)</sup> B. 15, 1801 [1882]; 16, 54 [1883]; 17, 891 [1884].

um eine Reaktion, in welcher durch heiße Schwefelsäure (unter Zusatz von Zinkgranalien) aus einem Nitrokörper — dem Dinitro-naphthalin — unter Abspaltung des Stickstoffs ein Farbstoff gebildet wird: das Naphthazarin. Roussin hatte die eigentümliche Reaktion 1861 entdeckt und den entstehenden Farbstoff anfänglich für »künstliches Alizarin« gehalten. Hatte diese Vermutung sich auch nicht bestätigt, so bestand doch tatsächlich eine große Ähnlichkeit der Eigenschaften mit denjenigen des Alizarins, die dann in dem für den Roussinschen Farbstoff gewählten Namen »Naphthazarin« Ausdruck fand. Liebermann<sup>1)</sup> zeigte nun 1870, daß auch in der Konstitution enge Beziehungen bestehen. Neue Analysen führten ihn zur Formel  $C_{10}H_6O_4$ , und durch die Zinkstaub-Destillation wies er nach, daß das Naphthazarin noch ein Naphthalin-Derivat ist. Unter Berücksichtigung seines Chinon-Charakters war es hiernach als Dioxy-naphthochinon, also als ein Alizarin-Analogon der Naphthalin-Reihe aufzufassen. Bekanntlich hat das Naphthazarin später, als eine ergiebiger Modifikation der Darstellung gefunden wurde, in Form seiner Natriumbisulfid-Verbindung (Alizarinschwarz S) erhebliche praktische Bedeutung als Farbstoff erlangt.

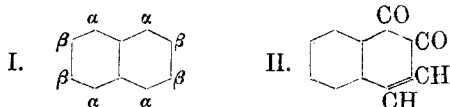
Eine größere Untersuchungsreihe<sup>2)</sup>, die für die Kenntnis der Naphthalin-Gruppe sehr wichtig geworden ist, führte Liebermann mit mehreren Schülern in den Jahren 1873—1876 und 1880—1883 durch, also während jenes Zeitraumes, der auch die eifrige Durchforschung der Anthracen-Gruppe brachte. Bei ihr verfolgte er besonders zwei Ziele: die Schaffung von Grundlagen der Ortsbestimmung für die Substitutionsderivate und die Vervollständigung der  $\beta$ -Reihe, aus der zu jener Zeit nur die Sulfonsäure und die durch Umwandlung der Sulfogruppe darstellbaren Glieder bekannt waren. Beides wurde erreicht.

Man wußte damals schon, daß es von Monoderivaten des Naphthalins je zwei Formen —  $\alpha$ - und  $\beta$ - genannt — gibt. Die Erlenmeyer-Graebesche Naphthalin-Formel ließ auch erkennen, daß von den acht Wasserstoffatomen des Naphthalin-Kernes je vier eine Gruppe bilden, deren einzelne Atome unter einander gleichartig gestellt sind, aber verschiedenartig von denen der anderen Gruppe. Doch fehlte noch eine Handhabe für die Entscheidung, welche Gruppe den mit  $\alpha$ - bezeichneten Monoderivaten und welche den mit  $\beta$ - bezeichneten

<sup>1)</sup> B. 3, 905 [1870]. A. 162, 328 [1872]. — S. auch B. 21, 1455 [1888].

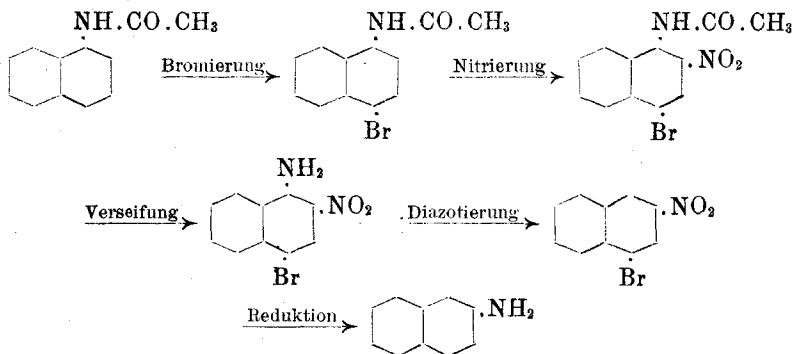
<sup>2)</sup> B. 6, 945 [1873]; 7, 240 [1874]; 8, 689, 1108 [1875]; 9, 333 [1876]; 14, 1310, 1664, 1795 [1881]; 16, 2858 [1883]. — Zusammenfassungen: A. 183, 225 [1876]; 211, 36 [1882].

entspricht. Durch scharfsinnig erdachte Versuche wurde nun von Liebermann und Dittler nachgewiesen, daß das Naphthochinon seine beiden Sauerstoffatome in zwei  $\alpha$ -Stellungen eines und desselben Benzol-Kerns enthält. Daraus durfte man den Schluß ziehen, daß die beiden  $\alpha$ -Stellen einer Benzol-Hälfte des Naphthalin-Moleküls zu einander ebenso gestellt sind wie die *para*-Wasserstoffatome im Benzol, wenn man die durch die Eigenschaften des Naphthochinons  $C_{10}H_6O_2$  berechnete Voraussetzung machte, daß es ein Analogon des gewöhnlichen Chinons  $C_6H_4O_2$  sei. Dies aber führte zu der Folgerung, daß die  $\alpha$ -Stellen diejenigen sind, welche den mittleren, die beiden Benzol-Hälften vereinigenden Kohlenstoffatomen des Naphthalin-Moleküls benachbart sind. Hierin lag die erste Begründung für das Verteilungsschema I (s. unten), das bekanntlich später von anderen Forschern auf verschiedenen Wegen bestätigt worden ist. Freilich wurde bald darauf von Stenhouse und Groves ein zweites Naphthochinon ( $\beta$ -Naphthochinon genannt) entdeckt, daß aber in seinem Charakter



wesentlich vom Benzochinon abweicht. Für dieses wurde nun von Liebermann und Jacobson ermittelt, daß es seine beiden Sauerstoffatome einander benachbart in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung enthalten, also der Formel II entsprechen muß.

Mit Scheidung entdeckte Liebermann das  $\beta$ -Naphthylamin, zu dem er in folgender Weise vom Acetyl-Derivat des  $\alpha$ -Naphthylamins gelangte:

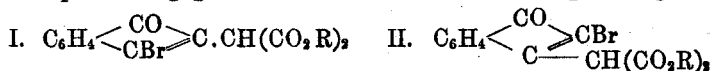


Trotz des langen Weges wurde eine Menge gewonnen, an der die wichtigsten Eigenschaften des neuen Amins, das später durch Umwandlung des  $\beta$ -Naphthols mit Chlorzink-Ammoniak nach Merz und

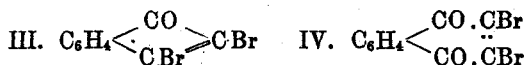
Weith so leicht zugänglich wurde und große technische Bedeutung gewann, scharf festgestellt wurden.

Die beiden Naphthochinone hatten bei den Untersuchungen eine besondere Rolle gespielt. In späterer Zeit (1899—1900) ist Liebermann auf die Chinone der Naphthalin-Reihe nochmals zurückgekommen. Von Meldola und Hughes war als Nebenprodukt der Einwirkung von Salpetersäure auf Dibrom-naphthol ein »drittes Naphthochinon« beschrieben worden. Mit Schloßberg zeigte nun Liebermann, daß es sich hierbei nicht um ein einfaches Chinon des Naphthalins, sondern um ein Dichinon des Dinaphthyls handelt<sup>1)</sup>. Sodann beschäftigte er sich mit Umsetzungen der bromierten Naphthochinone<sup>2)</sup>. Da die Veranlassung hierfür durch Beobachtungen über halogenierte Keto-Verbindungen der Inden-Reihe geboten wurde, so mögen diese zueinander gehörigen Untersuchungen im Folgenden zusammen besprochen werden.

Den Anstoß für Arbeiten in der Inden-Gruppe gaben die Untersuchungen, welche Liebermann über den Cochenille-Farbstoff ausführte (vergl. im nächsten Abschnitt S. 1182—1183). Sie hatten in ihm die Ansicht erweckt, dieser Farbstoff sei ein Inden-Derivat, und »von dem neu gewonnenen Standpunkt aus« erschienen ihm nun<sup>3)</sup> »die zahlreichen farbigen Abkömmlinge der Indon-Gruppe, welche sie zu einer eminent farbbildenden stempeln, ganz besonders interessant«. Hier erregte eine ältere Beobachtung von Roser und Haseloff seine Aufmerksamkeit, nach der beim Mischen von Dichlor-indon und Natrium-malonester in Alkohol Farbenerscheinungen auftreten. Die Verfolgung dieser Reaktion<sup>4)</sup> zeigt ihm, daß sie auf dem Austausch eines Halogenatoms gegen den Malonester-Rest beruht, und daß die derart gebildete Verbindung (I. oder II., s. unten) mit Alkali eine prachtvolle Purpurfärbung gibt. Indem er sich nun die Frage vorlegt, wel-



chem Umstand die Dihalogen-indone (III.) wohl die Leichtigkeit des Halogen-Austausches verdanken, glaubt er, die cyclische Bindung der Atomgruppe  $\cdot\text{CBr}:\text{CBr}:\text{CO}$  als Ursache hierfür ansehen zu dürfen, und prüft diesen Gedankengang an halogenierten Naphthochinonen, wie dem 2,3-Dibrom- $\alpha$ -naphthochinon (IV.). In der Tat entstand bei des-



<sup>1)</sup> B. 32, 546 [1899]. — S. auch B. 18, 966 [1885].

<sup>2)</sup> B. 32, 2095 [1899].

<sup>3)</sup> B. 31, 2081 [1898].

<sup>4)</sup> B. 31, 2903 [1898]; 32, 260, 916 [1899]; 33, 566 [1900].

sen Umsetzung mit Natrium-malonester ebenfalls mit größter Leichtigkeit ein Brom-naphthochinon-malonester, der auch durch prächtige Färbung — und zwar kornblumenblaue — bei Berührung mit Alkali ausgezeichnet ist. In vielfachen Variationen hat Liebermann Reaktionen dieser Art während der Jahre 1898—1901 durchgeführt und ihre Produkte weiteren Umwandlungen unterworfen<sup>1)</sup>. Zugleich interessierten ihn prächtige Farbstoffe, die er aus Anhydro-bis-diketo-hydrinden in glatter Reaktion mit Arylaminen entstehen sah<sup>2)</sup>, und andere Verbindungen<sup>3)</sup>, in denen mehrere Indenkerne mit einander vereinigt sind.

Hier sind noch aus verschiedenen Epochen von Liebermanns Tätigkeit Untersuchungen über weitere Vertreter der kondensierten, aromatischen Verbindungen anzuschließen.

Zu seinen Jugendarbeiten gehört die nähere Charakterisierung des Chrysens<sup>4)</sup>. Er stellte es 1870 zuerst in reinem Zustand aus Teerdestillaten dar und zeigte, daß es rein weiß ist und daher den ihm wegen seiner angeblich gelben Farbe beigelegten Namen eigentlich nicht mit Recht trägt. Durch Oxydation gewann er daraus das Chrysochinon, das später als ein Orthochinon erkannt wurde.

Mit Spiegel<sup>5)</sup> stellte er 1889 aus höheren aromatischen Kohlenstoffwasserstoffen (Fluoren, Acenaphthen, Reten, Chrysen, Picen) durch Jodwasserstoff und Phosphor ihre Perhydride her.

Eine größere Untersuchungsreihe<sup>6)</sup> auf diesem Gebiete fällt in seine letzten Arbeitsjahre 1911—1914 und legt Zeugnis von seiner unverminderten Schaffenskraft. Er hatte den Wunsch, die Carboxylierung des Anthracens, die unter Verwendung von Phosgen 1869 gelungen war, bequemer und ergiebiger zu gestalten, und hoffte, in dem neuerdings durch Staudinger leicht zugänglich gemachten Oxalylchlorid, das vielfach wie Phosgen wirkt, ein hierfür geeignetes Agens zu finden. Die guten Ergebnisse der ersten Versuche veranlaßten ihn, mit Zsuffa und Kardos systematisch die Einwirkung des Oxalylchlorids auf mehrkernige Kohlenwasserstoffe zu verfolgen. Eine reiche Ernte an neuen Carbonsäuren wurde hierbei eingebracht. Aber ein besonders erfreulicher Nebenertrag ergab sich, als

<sup>1)</sup> Vergl. B. 34, 1543 [1901].    <sup>2)</sup> B. 30, 3137 [1897].

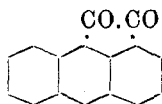
<sup>3)</sup> B. 33, 2433 [1900]; 34, 2149, 2153 [1901]. — S. auch B. 25, 2124 [1892].

<sup>4)</sup> B. 3, 152 [1870]. A. 158, 299 [1871]. — S. ferner B. 7, 1407 [1884]; 20, 2442 [1887].

<sup>5)</sup> B. 22, 135, 779 [1889].

<sup>6)</sup> B. 44, 202, 852, 1453 [1911]; 45, 1186 [1912]; 46, 198 [1913]; 47, 1203 [1914]; 48, 1648 [1915].

die Reaktion in der Kälte unter Zusatz von Aluminiumchlorid vorgenommen wurde. Denn bei solcher Arbeitsweise bilden sich in manchen Fällen außer Carbonsäuren Orthodiketone vom Typus des Phenanthrenchinons oder des Acenaphthenchinons. So wurde aus Anthracen das Aceanthrenchinon:



erhalten.

Im Verlaufe dieser Versuche sollte auch ein Hexamethyl-diphenyl der Reaktion unterworfen werden. Für dessen Darstellung sollte ein im Kern trimethyliertes Anilin dienen, das Liebermann und Kardos aus *symm.* Xylidin durch die »Hofmann-Martiusche Kernmethylierung« bereiten wollten. Hierbei stellte sich heraus<sup>1)</sup>, daß als Nebenprodukt sich ein Acridin-Homologes bildet. Und die weitere Verfolgung dieser Beobachtung lehrte, daß auch in anderen Fällen aus Homologen des Anilins bei der Kernmethylierung Homologe des Acridins als Nebenprodukte entstehen, zumal wenn man den Prozeß bei etwas höherer Temperatur vornimmt, als in der Technik üblich ist.

Dieser Beitrag zum Gebiet der kondensierten heterocyclischen Verbindungen, der die Kenntnis eines seit langer Zeit technisch ausgeübten Verfahrens in interessanter Weise ergänzt, bildet den Gegenstand der letzten Veröffentlichung, die Liebermann selbst noch zum Druck gab.

#### Untersuchungen über die Cochenille.

In unmittelbarem Anschluß an die Arbeiten über die Krappfarbstoffe wandte sich Liebermann 1871 dem Cochenille-Farbstoff zu. »Von allen Farbstoffen, welche die Technik von altersher verwendet« — so leitet er seine erste, mit van Dorp ausgeführte Untersuchung<sup>2)</sup> darüber ein — »ist der der Cochenille theoretisch verhältnismäßig am wenigsten untersucht, obwohl er bis zur Entdeckung der Anilinfarben als der schönste und kostbarste Farbstoff gelten kann.« Durch Einwirkung der Salpetersäure auf den Farbstoff hatte Warren de la Rue die Nitrococcussäure dargestellt. Von ihr zeigen nun Liebermann und van Dorp, daß sie beim Erhitzen mit Wasser in Kohlendioxyd und ein Trinitro-kresol zerfällt, also als Trinitro-kresotinsäure aufzufassen ist. Hiermit war man für 8 Kohlenstoffatome

<sup>1)</sup> B. 46, 207 [1913]; 47, 1563 [1914].

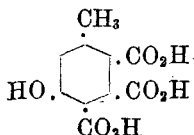
<sup>2)</sup> B. 4, 655 [1871]. A. 163, 97 [1872].



und 1 Sauerstoffatom des Farbstoffs zu einem Urteil über die Bindungsweise gelangt.

Nach langer Pause kommt Liebermann wieder 1885 auf das Problem zurück, zunächst aber nur, um verbreitete Irrtümer über den Gehalt der »Cochenille« — des getrockneten farbstoffhaltigen Insekts — an Farbstoff und über die Zusammensetzung der im Handel befindlichen, daraus bereiteten Farbmaterien (»Carmin«) durch analytische Untersuchungen zu berichtigen<sup>1)</sup>. Zu gleicher Zeit veröffentlichten Will und Leymann<sup>2)</sup> Versuche über den Abbau des Carminrots mit Brom, die später von v. Miller und Rohde<sup>3)</sup> fortgesetzt wurden. Diese Mitteilungen mögen Liebermann wohl veranlaßt haben, seinerseits zunächst von Untersuchungen über die Konstitution des Farbstoffs Abstand zu nehmen. Aber so wichtige Beiträge die genannten Forscher auch geliefert hatten, so war das Ziel doch noch nicht erreicht worden.

Der eingreifende Abbau mit Salpetersäure zu Nitrococcussäure, mit Brom zu » $\alpha$ - und  $\beta$ -Brom-carmin« hatte Spaltungsprodukte nur in nitro- bzw. brom-substituierter Form geliefert. Klarere Ergebnisse versprach eine milde Oxydation. Mit glücklichem Griff wählten Liebermann und H. Voswinkel<sup>4)</sup> hierfür 1897 das Kaliumpersulfat als Agens, und sie erhielten die dreibasische Cochenillesäure  $C_{10}H_8O_7$ , welche durch Abspaltung eines Carboxyls die längst bekannte Oxy-uvitinsäure [1-Methyl-5-oxy-benzol-dicarbonensäure-(2.4)] neben einer ihr isomeren, anhydridbildenden Oxy-dicarbonensäure ( $\beta$ -Coccinsäure) liefert. Die Cochenillesäure ist also eine *m*-Kresol-tricarbonensäure, deren Carboxyle so gestellt sein müssen, daß der Übergang in Oxy-uvitinsäure sowohl wie in eine *o*-Dicarbonensäure möglich erscheint. Die Formel:



ist die einzige, welche diesen Bedingungen genügt.

Hiermit war ein ganz sicherer Aufschluß über die Verteilung von 10 C-Atomen in der Carminsäure — dem eigentlichen Farbstoff der Cochenille — erzielt. Weitere Arbeiten<sup>5)</sup>, an denen Hans Liebermann, Höring und Wiedermann teilnahmen, schlossen sich in den nächsten Jahren an. Sie waren von der Ansicht beeinflußt, daß

<sup>1)</sup> B. 18, 1969 [1885]. <sup>2)</sup> B. 18, 3180 [1885]. <sup>3)</sup> B. 26, 2647 [1893].

<sup>4)</sup> B. 30, 688, 1731 [1897].

<sup>5)</sup> B. 31, 2079 [1898]; 33, 149 [1900]; 37, 3344 [1904]. — S. auch B. 35, 2910 [1902].

die Carminsäure 22 C-Atome in ihrem Molekül enthalte und ein Derivat des Indens sei, da für eines der von Will und Leymann entdeckten bromhaltigen Spaltungsprodukte — das  $\alpha$ -Brom-carmin  $C_{10}H_4O_3Br_4$  — durch v. Miller und Rohde die Ableitung vom Inden sehr wahrscheinlich gemacht worden war. Aus dem Skelett der Cochenillesäure ließ sich nun durch Zutritt eines Kohlenstoffatoms ein Indenkomplex mit zwei Seitenketten (also mit 11 C-Atomen) konstruieren, und es bestand die Möglichkeit, daß in dem Gerüst der 22 C-Atome enthaltenden Carminsäure zwei solche Komplexe miteinander verkettet sind. Analysen an den Salzen der Carminsäure und ihren nächsten Umwandlungsprodukten verschafften in der Tat der Formel  $C_{22}H_{20}O_{12}$  die größte Wahrscheinlichkeit. Wichtig erwies sich ferner ein durch milde Bromierung erhaltenes Produkt, das die Zusammensetzung  $C_{22}H_{20}O_{12}Br_2, HBr$  eines Dibrom-carminsäure-hydrobromids besitzt. Denn es wurde gefunden, daß dieses ohne Spaltung entstandene Produkt beim Erhitzen mit Eisessig in Kohlendioxyd und Decarboxy-dibrom-carminsäure  $C_{21}H_{20}O_{11}Br_2$  zerfällt. Damit war zum ersten Mal die Gegenwart eines Carboxyls in der Carminsäure selbst nachgewiesen.

Noch heute ist die Carminsäure-Frage nicht bis in alle Einzelheiten gelöst. Die von Liebermann ermittelte Formel  $C_{22}H_{20}O_{12}$  gilt noch als die wahrscheinlichste. Der Gedanke, daß die Farbstoffsäure ein symmetrisch aus zwei Inden-Komplexen zusammengefügtes Gebilde sei, hat der späteren Forschung indessen nicht standgehalten. Die schönen Arbeiten von Dimroth<sup>1)</sup> aus dem letzten Jahrzehnt machen es vielmehr wahrscheinlich, daß ihr Molekül einen Anthrachinon-Komplex enthält. Liebermanns tatsächliche Ermittlungen aber haben sich als höchst wertvolle Grundlage für den weiteren Fortschritt bewährt.

Charakteristisch für Liebermanns Interesse an natürlich gebildeten Stoffen ist, daß er sich nicht nur mit dem Farbstoff der Schildlaus beschäftigte, sondern auch mit dem Wachs<sup>2)</sup>, das manche Cochenille-Sorten als glänzender Überzug bedeckt. Er verschafft sich von mehreren Firmen 14 verschiedene Handelssorten, auch lebende Cochenille, und findet (1885) stets dasselbe, gut krystallisierbare und durch hohen Schmelzpunkt ausgezeichnete Wachs — von ihm »Coccerin« genannt — darin. Dessen Verseifung läßt ihn erkennen, daß es ein Ester aus einem zweiwertigen Alkohol  $C_{20}H_{42}O_2$  (Coccerylalkohol)

<sup>1)</sup> B. 42, 1611 [1909]. A. 399, 1 [1913]; 411, 321 [1916]. — Vergl. dazu C. und H. Liebermann, B. 42, 1922 [1909]; 47, 1313 [1914].

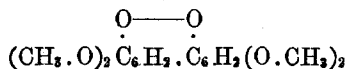
<sup>2)</sup> B. 18, 1975 [1885]; 19, 328 [1886].

und einer Oxysäure  $C_{21}H_{32}O_2$  (Coccerinsäure) ist. Mit Bergami<sup>1)</sup> hat er dann durch Oxydation diese beiden Spaltstücke zu einer und derselben Säure  $C_{15}H_{20}O_2$  abgebaut, die von der normalen Pentadecansäure verschieden ist.

#### Untersuchungen über Cörulignon und verwandte farbige Stoffe.

In einer seiner früheren Arbeiten hatte Liebermann das Chrysochinon beschrieben (vergl. S. 1180) und eine charakteristische Reaktion dafür angegeben: die intensiv blaue Farbe der Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure. Diese Angabe war Veranlassung, daß ihm bald darauf v. Fehling und Victor Meyer eine Probe eines Produktes zusandten, das der Holzessig-Fabrikant Lettenmeyer in Königsbronn (Württemberg) als Absatz bei der Reinigung von roher Essigsäure mit Kaliumbichromat beobachtet hatte, und das sich ebenfalls in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löste.

Liebermann trat, nachdem er festgestellt hatte, daß es sich nicht um Chrysochinon handelte, alsbald mit Lettenmeyer in Verbindung, um größere Mengen jenes farbigen Produkts zu erhalten. Rasch gelang es ihm, in den Jahren 1872 und 1873 dessen Natur aufzuklären<sup>2)</sup>. Durch Krystallisation aus Phenol erhält er den Stoff, dem er nun den Namen Cörulignon gibt, in reinem Zustand. Die Analysen im Zusammenhang mit den Umwandlungen führen zur Formel  $C_{16}H_{16}O_6$ . Gelinde Reduktion läßt Hydro-cörulignon,  $C_{16}H_{18}O_6$ , entstehen, das durch Oxydation wieder leicht in Cörulignon zurückgeführt wird. Hieraus wird geschlossen, daß Cörulignon in die Gruppe der Chinone gehört. Die weitere Untersuchung des Hydro-cörulignons lehrt, daß es zwei Hydroxyle enthält, aber beim Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung von Methylchlorid in ein sechswertiges Phenol  $C_{12}H_{10}O_6$  übergeht. Dieses liefert bei der Zinkstaub-Destillation Diphenyl, ist also ein Hexaoxy-diphenyl. Daraus folgt, daß das Hydro-cörulignon ein vierfach methoxyliertes und zweifach hydroxyliertes Diphenyl ist, das Cörulignon an Stelle der beiden freien Hydroxyle die Chinon-Sauerstoffatome enthält. So wurde Liebermann zu der Formel:



für das Cörulignon geführt, in der zum ersten Mal das Symbol eines »Zweikernchinons« — in der damals üblichen Deutung der Chinone als Superoxyde — auftritt.

<sup>1)</sup> B. 20, 959 [1887].

<sup>2)</sup> B. 5, 746 [1872]; 6, 381 [1873]. A. 169, 221 [1873]. — S. auch B. 8, 249 [1875].

Die symmetrische Verteilung der Substituenten auf die beiden Benzolkerne hatte Liebermann freilich durch die meisterhafte Untersuchung, deren Gang ihn für die Gewinnung aller übrigen, zur Ableitung der Struktur nötigen Handhaben geraden Weges zum Ziele führte, nicht bewiesen. Er hatte sie nur aus Wahrscheinlichkeitsgründen geschlossen und damit das Richtige getroffen. Denn einige Jahre später zeigte A. W. Hofmann<sup>1)</sup>, daß der Dimethyläther des Pyrogallols, der sich im Buchenholzteer findet, durch Oxydation in Cörulignon überführbar ist, und klärte damit zugleich dessen Entstehung bei der oxydativen Reinigung des Holzessigs auf. Auch machte er darauf aufmerksam, daß das Cörulignon identisch ist mit dem schon früher von Reichenbach aus Buchenholzteer gewonnenen und »Cedriret« genannten Produkt<sup>2)</sup>.

Liebermann ist auf das Cörulignon erst in den Jahren 1897—1898 zurückgekommen<sup>3)</sup>. Mit Flatau fand er, daß es mit Arylaminen leicht unter Austausch von zwei Methoxylen reagiert und in schöne blaue Farbstoffe — »Lignonfarbstoffe« — übergeht.

Im Zusammenhang mit dem Cörulignon erregte ein grüner Farbstoff — »Xylindein« —, der sich unter dem pathologischen Einfluß von *Peziza aeruginosa* im absterbenden Holze von Buchen, Eichen und Birken entwickelt, Liebermanns Interesse<sup>4)</sup>. Durch Phenol — dasselbe Lösungsmittel, das ihm zur Reinigung des Cörulignons gedient hatte, — konnte er ihn in hübsch krystallisierte Form überführen. Es erwies sich, daß er ebenso wie das Cörulignon aus C, H und O zusammengesetzt ist. Eine weitere Untersuchung ist wohl wegen der schwierigen Materialbeschaffung unterblieben.

Desgleichen stehen mit der Cörulignon-Arbeit in Beziehung einige Versuche<sup>5)</sup> aus dem Jahre 1876 über einen orangeroten aus gewissen Fraktionen des Buchenholzteers durch Luftoxydation hervorgehenden Farbstoff, der von Liebermann als »Eupitton« bezeichnet wurde und die Säure des von Reichenbach entdeckten, salzartigen »Pittakals« ist. Sie kamen dadurch zum Stillstand, daß A. W. Hofmann<sup>6)</sup> im Verlaufe seiner Untersuchungen über Buchenholzteerkreosot das Eupitton als sechsfach methoxylierte Rosolsäure erkannte, und wurden 25 Jahre später wieder aufgenommen<sup>7)</sup>, weil Reichenbachs Angabe, daß der Farbstoff Tonerde- und Zinnbeize anfärbe,

<sup>1)</sup> B. 8, 66 [1875]; 11, 333 [1878].

<sup>2)</sup> B. 8, 67, 69 [1875].

<sup>3)</sup> B. 30, 234 [1897]; 31, 615 [1898]. — S. ferner B. 42, 1851 [1909]; 45, 1218 [1912].

<sup>4)</sup> B. 7, 1102 [1874].

<sup>5)</sup> B. 9, 334 [1876]. — Vergl. B. 11, 1104 [1879].

<sup>6)</sup> B. 11, 1455 [1878]; 12, 1371 [1879]. <sup>7)</sup> B. 34, 1026, 1031 [1901].

bei der von Hofmann ermittelten Struktur im Widerspruch zu der inzwischen aufgestellten Theorie der Beizenfarbstoffe (vergl. S. 1191) stand. Hierbei wurde festgestellt, daß entsprechend dieser Theorie das Eupitton selbst kein Beizenfarbstoff ist, aber durch Entmethylierung in einen ausgezeichneten Beizenfarbstoff übergeht.

Untersuchungen über verschiedene natürliche  
und künstliche Farbstoffe.

Für den erfolgreichen Bearbeiter der Krappfarbstoffe lag es nahe, sich auch anderen pflanzlichen Stoffen zuzuwenden, die für die Färberei Bedeutung erlangt hatten. So sehen wir denn Liebermann 1876 mit Burg<sup>1)</sup> eine Untersuchung des im Rotholz enthaltenen Chromogens — des Brasilins — in Angriff nehmen. Ihr Erfolg war die Begründung der empirischen Formel  $C_{16}H_{14}O_6$ , welche sich bei den Forschungen der Zukunft durchgehends bestätigt hat, an Stelle der damals angenommenen Formel  $C_{22}H_{20}O_7$ . Damit trat die Beziehung des Rotholz-Chromogens zu demjenigen des Blauholzes — dem Hämatoxylin  $C_{16}H_{14}O_6$  — in helles Licht. Denn letzteres konnte nunmehr als höhere Oxydationsstufe des ersteren angesehen werden. Es wurde wahrscheinlich, daß Brasilin und Hämatoxylin in ähnlicher Strukturbeziehung zueinander stehen, wie Alizarin und Purpurin. »Wie im Krapp und Rhabarber die gleichzeitig vorkommenden Farbstoffe Oxydationsstufen derselben Grundsubstanz, so sind es in den beiden sich botanisch so nahe stehenden Farbhölzern die sich gegenseitig vertretenden Chromogene; sie stehen in der allernächsten chemisch-vegetativen Beziehung.« Von diesem Gesichtspunkt aus war die Untersuchung mit klarem Blick begonnen. Es ist bekannt, daß er in der weiteren Bearbeitung durch andere Forscher sich als Richtschnur bewährt hat.

Zwei Jahre später wird von Liebermann und Hörmann<sup>2)</sup> ein Farbstoff der Gelbbeeren — das Xanthorhamnin — bearbeitet. Die hierbei für den glykosidischen Farbstoff und das aus ihm durch Hydrolyse hervorgehende farbige Spaltprodukt (Rhamnetin) aufgestellten Bruttoformeln sind freilich durch die Ergebnisse der späteren Bearbeiter umgestoßen worden. Von bleibender Wichtigkeit war der Nachweis, daß Xanthorhamnin nicht, wie es von Hlasiwetz angenommen worden war, mit dem Quercitrin (dem Farbstoff der Quercitronrinde) identisch ist, daß aber beide Farbstoffe bei der Spaltung den gleichen Zucker — »Isodulcit«, später als Rhamnose bezeichnet

<sup>1)</sup> B. 9, 1883 [1876].    <sup>2)</sup> B. 11, 952, 1618 [1878]. A. 196, 299 [1879].

und als eine Methyl-pentose erkannt<sup>1)</sup>, — liefern<sup>2)</sup>. Nicht unerwähnt darf bleiben, daß bei dieser Arbeit zum ersten Mal eine Acetylierungsmethode angewendet wurde, welche sich später sehr häufig als nützlich erwiesen hat, nämlich die Unterstützung der Wirkung des Essigsäure-anhydrids durch Zusatz von entwässertem Natriumacetat.

Aus jener Zeit sind noch einige Versuche zur empirischen Formel des Catechins<sup>3)</sup> zu erwähnen, die zu keinem abschließenden Ergebnis führten. Auch eine vorläufige Mitteilung über das Alkannin<sup>4)</sup> aus dem Jahre 1887 blieb ohne Fortsetzung. In seinen letzten Lebensjahren noch ergriff Liebermann freudig die Gelegenheit, eine ihm aus Paraguay zugesandte Farbwurzel, die dort unter dem Namen »Azafran« zum Färben von Fellen benutzt wird, zu untersuchen. Er isolierte daraus das stickstofffreie Azafrin<sup>5)</sup> in krystallisierter Form, gab charakteristische Reaktionen zu seiner Erkennung an und beschrieb eine große Reihe von Verbindungen, die es mit Säuren eingeht. Den Versuchen, in seinen molekularen Bau einzudringen, machte der Tod ein Ende.

Daß das Indigblau in Liebermanns Arbeiten keine bedeutende Rolle gespielt hat, wird nicht wundernehmen. Wußte er doch das Problem seiner Aufklärung in der Meisterhand Adolf Baeyers. Aber gelegentlich hat er doch die Kenntnis der Verbindungen, die sich um den »König der Farbstoffe« gruppieren, bereichert. Als er die »Leukostufen der Anthrachinon-Farbstoffe« bearbeitete (vergl. S. 1174), fand er 1888 eine Methode auf, unbeständige Reduktionsprodukte in acetylierter Form schön krystallisiert zu erhalten, indem er sie gleich bei der Entstehung acetylierte; zu diesem Zweck wurden die Farbstoffe mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei Gegenwart von Zinkstaub behandelt<sup>6)</sup>. Auf solche Weise erhielt er nun aus dem Indigblau ein zweifach acetyliertes Indigweiß. An diese Beobachtung knüpfte er mit Dickhuth<sup>7)</sup> eine ausführlichere Untersuchung über die Acetylderivate des Indigblaus und des Indigweiß, bei der manche interessante Ergebnisse erzielt wurden, z. B. die Feststellung, daß das diacetylierte Indigblau rote Farbe besitzt. Auch

<sup>1)</sup> Vergl. Will, Peters, B. 22, 1697 [1889].

<sup>2)</sup> S. dazu auch Liebermann, Hamburger, B. 12, 1178 [1879]. — Zu den in diesen Abhandlungen enthaltenen Versuchen über die Zusammensetzung des Quercitrins und Quercetins vergl.: B. 17, 1680 [1884]; 18, 3414 [1885]. Sitzungsberichte d. Wiener Akad., math.-naturw. Klasse, 104, Abt. 2, S. 195 [1895].

<sup>3)</sup> B. 17, 694 [1880].

<sup>4)</sup> B. 20, 2428 [1887].

<sup>5)</sup> B. 44, 850 [1911]; 46, 1973 [1913]; 48, 1653 [1915].

<sup>6)</sup> B. 21, 442 [1888].

<sup>7)</sup> B. 24, 4130 [1891].

sei beiläufig erwähnt, daß er die von Baeyer und Drewsen gefundene Synthese des Indigos aus *o*-Nitro-benzaldehyd und Aceton in einigen Fällen benutzte, um bei nitrierten aldehydischen Benzol-Derivaten die *ortho*-Stellung einer Nitro- zu einer Aldehyd-Gruppe nachzuweisen, und so zu Substitutionsprodukten des Indigblaus gelangte<sup>1)</sup>.

Als charakteristisches Beispiel für Liebermanns Neigung, allem Farbigen in der Natur nachzugehen, darf noch eine spektroskopische Untersuchung aus dem Jahre 1878 genannt werden, welche die Färbungen der Vogeleierschalen<sup>2)</sup> zum Gegenstand hat.

Aber nicht weniger wurde er durch künstlich hervorgerufene Farbstoffbildung gefesselt. Im Jahre 1874 entdeckte er, als er sich mit dem Orseille-Farbstoff beschäftigte und hierbei das Orcin einigen Oxydations-Reaktionen unterwarf<sup>3)</sup>, die Bildung von Farbstoffen bei der Einwirkung von Salpetrigsäure-haltiger Schwefelsäure auf Phenole<sup>4)</sup>. Kurz darauf fanden Baeyer und Caro das Nitrosophenol auf<sup>5)</sup>, und es zeigte sich, daß der Farbstoffbildung die Nitrosierung der Phenole vorausgeht, der dann Kondensation des noch unveränderten Phenols mit seinem Nitrosoderivat folgt. Auf diesen Erscheinungen beruht bekanntlich die seither so häufig benutzte »Liebermannsche Reaktion« auf Nitrosoverbindungen. — Die nitroshaltige Schwefelsäure diente Liebermann 1883 im Anschluß an Victor Meyers Entdeckung des Thiophens für eine Farbenreaktion des Thiophens<sup>6)</sup>. — Im Jahre 1901 untersuchte er mit Wiedermann<sup>7)</sup> das durch prächtige Fluorescenz ausgezeichnete Äsorcein, das aus der Bisulfit-Verbindung des Äsculetins durch Ammoniak-Dämpfe erhalten wird. — Äußerst mühsame Arbeiten werden 1905 bis 1907 den blauen Farbstoffen gewidmet, welche durch Kondensation des Isatins mit Pyrrol, Thiophen und Piperidin erhalten werden können<sup>8)</sup>: Pyrrolblau, Indophenin, Isatinblau. Man muß über die Geduld staunen, mit welcher hier ein großes Material an Varianten der Farbstoffe herbeigeschafft wurde, um durch zahllose Analysen zunächst nur das schwierige Problem der empirischen Zusammensetzung ins Reine zu bringen. Aber in noch höherem Maße gilt dies für die derselben Zeit angehörenden Untersuchungen über zwei von Claisen entdeckte Farbstoffe, die beim Verschmelzen von Äthoxymethylen-acetessigester mit Natracetessigester entstehen: die Xantho-

1) B. 19, 351 [1886]; 23, 1566 [1890].

2) B. 11, 606 [1878]. 3) Vergl. B. 8, 1649 [1875].

4) B. 7, 247, 806, 1098 [1874]. 5) B. 7, 963 [1874].

6) B. 16, 1473 [1883]; 20, 3231 [1887]. — S. auch B. 37, 2461 [1904].

7) B. 34, 2608 [1901]. — S. auch B. 35, 2919 [1902].

8) B. 38, 2847 [1905]; 40, 2492 [1907]. — S. auch B. 40, 3588 [1907].

phansäure und Glaukophansäure<sup>1)</sup>. Bemerkenswert ist die Motivierung, die Liebermann in den folgenden Worten der Arbeit über diese Farbstoffe gibt: »Mir schien ihre genauere Kenntnis unter gleichzeitiger Aufklärung ihrer Konstitution deshalb von besonderem Interesse, weil sie sich in letzter Linie aus so einfachem Material — Essigsäure und Ameisensäure — aufbauen, wie es auch der Pflanze zu Gebote steht, und weil man demnach hoffen darf, aus der Kenntnis ihrer Konstitution möglicherweise allgemeinere Gesichtspunkte auch über Vorgänge der Farbstoffbildung in den Pflanzen zu gewinnen.« Ein Umwandlungsprodukt der Farbstoffe wurde als eine Resacetophenon-carbonsäure erkannt und durch synthetische Gewinnung seiner Struktur nach völlig aufgeklärt. Für die Farbstoffe selbst, die vielleicht der Chromon-Gruppe angehören, wurde trotz aller aufgewendeten Mühe ein endgiltiges Ergebnis nicht erzielt.

Ein so farbenfreudiger Forscher konnte selbstverständlich auch solchen Gruppen technisch bedeutungsvoller Farbstoffe, die seinen eigentlichen Arbeitsgebieten ferner lagen, nicht nur als Zuschauer gegenüberstehen. So finden wir ihn schon 1872 mit Versuchen über die Zersetzung beschäftigt<sup>2)</sup>, welche das Rosanilin beim Erhitzen mit Wasser unter Druck erleidet. Er gelangte zu einem stickstofffreien Stoff, der 1878 im Anschluß an eine Untersuchung von Caro und Graebe über eine analoge Zersetzung des Aurins als Dioxybenzophenon erkannt wurde<sup>3)</sup>. Später sind häufig ähnliche Vorgänge beobachtet worden, bei welchen Triphenyl-carbinol-Derivate unter Abspaltung eines Benzolrings in Benzophenon-Derivate übergehen. Einen Fall, in welchem diese interessante Spaltung mit besonderer Leichtigkeit — schon beim einfachen Kochen mit Alkalilauge — eintritt, fand Liebermann mit Glawe 1903 auf<sup>4)</sup>. — Kurz erwähnt mag noch werden, daß auch das Gebiet der Azofarbstoffe von Liebermann mehrfach betreten wurde<sup>5)</sup>.

#### Betrachtungen und Untersuchungen zur Theorie der Farbigeit und der Färbevorgänge.

In den vorhergehenden Abschnitten haben wir gesehen, mit welcher Arbeitsfreudigkeit und mit wie schönen Erfolgen sich Liebermann um die chemische Erkenntnis und um den Ausbau der einzelnen

<sup>1)</sup> B. 39, 2071 [1906]; 40, 3570, 3584 [1907]; 41, 1607 [1908]; 42, 1392, 1405 [1909].

<sup>2)</sup> B. 5, 144 [1872]; 6, 951 [1873].

<sup>3)</sup> B. 11, 1434 [1878]. — S. ferner B. 16, 1977 [1883].

<sup>4)</sup> B. 37, 203 [1904].

<sup>5)</sup> Vergl. B. 15, 510 [1882]; 16, 2858 [1883]; 17, 132, 876 [1884].



Farbstoffgruppen bemühte. Diese stete Beschäftigung mit Stoffen, welche das Auge durch Farbigkeit fesseln und dem Färber zum Schmuck der Gewebe dienen, mußte auch Betrachtungen allgemeinerer Art über die Bedingungen und die Gesetze der Farbigkeit und des Färbevermögens zeitigen.

Im Anschluß an ihre ersten Untersuchungen über die Krappfarbstoffe veröffentlichten Graebe und Liebermann<sup>1)</sup> 1868 eine Mitteilung »über den Zusammenhang zwischen Molekularkonstitution und Farbe bei organischen Verbindungen.« In ihr wird betont, daß allgemein die farbigen organischen Verbindungen durch Reduktionsmittel entfärbt werden. Es wird daraus geschlossen, daß die Farbigkeit durch eine unvollständige Sättigung der Valenzen oder durch eine »innigere Lagerung« der Atome, »als zu ihrem Zusammenhange im Molekül notwendig ist,« bedingt sei. Der weitere, im Sinne der damaligen Chinon-Auffassung an der Hand von Beispielen gezogene Schluß, daß es Sauerstoff- oder Stickstoffatome sind, welche durch innigere Bindung aneinander die Farbigkeit hervorrufen, hat sich in der Folge nicht bestätigt. Aber der Grundgedanke, daß dem ungesättigten Zustand der Moleküle für das Auftreten der Farbe besondere Bedeutung zukommt, ist bis heute in Geltung geblieben.

Zur »Theorie der Farbentöne« hat Liebermann 1901 eine kurze Mitteilung veröffentlicht, in welcher er die Vertiefung der Nuancen durch Häufung von Hydroxylen bespricht<sup>2)</sup>.

Besonders aber haben ihn die Unterschiede beschäftigt, welche man bei Farbstoffen einer und derselben Gruppe in ihrem Vermögen, Beizen anzufärben, beobachtet. In seiner großen Abhandlung über die Oxy-anthrachinone aus dem Jahre 1876 (vergl. S. 1167) weist er darauf hin<sup>3)</sup>, »daß sich alle bisher bekannten Isomeren des technisch wichtigen Alizarins von diesem gerade in der Eigenschaft unterscheiden, welche ihm die technische Wichtigkeit verleiht, indem keins derselben die Fähigkeit besitzt, unter den gewöhnlichen Bedingungen der Färberei die Beizen in einer dem Alizarin ähnlichen Weise oder nur namhaft anzufärben. Ein gewiß überraschendes Resultat, welches im Sinne der heutigen chemischen Betrachtungsweise dahin gedeutet werden muß, daß bei den Oxy-anthrachinonen die gegenseitige Stellung zweier Hydroxyle (denn nur hierin unterscheiden sich die Glieder dieser isomeren Gruppe) die Färbereigenschaften beeinflusst.«

Der Wunsch, über die Abhängigkeit der Färbereigenschaften von der Hydroxyl-Stellung genaueren Aufschluß zu gewinnen, war wesentlich

<sup>1)</sup> B. 1, 106 [1868].    <sup>2)</sup> B. 34, 1040 [1901].

<sup>3)</sup> A. 183, 146 [1876].

dafür maßgebend, daß in der Folge ein so großes Material an hydroxylierten Anthrachinonen herbeigeschafft wurde. Als Frucht ergab sich die bekannte »Regel von Liebermann und v. Kostanecki«, daß nur diejenigen Oxy-anthrachinone technisch brauchbare Beizenfarbstoffe sind, welche zwei Hydroxyle in der Alizarin-Stellung — d. h. also an den Orten 1 und 2 des Anthrachinon-Kerns — enthalten<sup>1)</sup>. Das Hystazarin, welches die beiden Hydroxyle ebenfalls zu einander *ortho*-ständig, aber in der 2.3-Stellung enthält, wurde erst einige Jahre später (1888) aufgefunden (vergl. S. 1169) und erwies sich nicht als kräftiger Beizenfarbstoff.

St. v. Kostanecki<sup>2)</sup> erweiterte in den Jahren 1887—1889 die Ansichten über die strukturelle Bedingung der Fähigkeit zur Beizenfärbung dahin, daß auch in anderen Farbstoffklassen die gegenseitige *ortho*-Stellung (bezw. *peri*-Stellung) zweier Hydroxyle oder gewisser anderer Atomgruppen maßgebend ist. Als Grund dieser Erscheinung nimmt nun Liebermann<sup>3)</sup> 1893 die Bildung von penta- oder hexacyclisch konstituierten Salzen an, zu welchen die mehrwertigen Metallatome der Beizen mit *ortho*-Verbindungen zusammentreten können, während bei anderer Stellung der sauren Gruppen solche Art der Salzbildung nicht eintritt. Damit brachte er die Beizenfärbung in Beziehung zu den zahllosen Ringschließungen, welche ein Charakteristikum der *ortho*-Derivate sind. Werner<sup>4)</sup> hat später dieser »metallocyclischen Theorie der Beizenfärbung« einen veränderten und umfassenderen Ausdruck gegeben, indem er die durch Nebervalenzen ermöglichte Bildung innerer Komplexsalze heranzog<sup>5)</sup>.

Durch seine Ansichten über den Grund der Beizenfärbung wurde Liebermann zu einer größeren Reihe von Experimental-Untersuchungen<sup>6)</sup> geführt. Sie fallen in die Jahre 1901—1904 und verfolgen das Ziel, in Farbstoffklassen, bei denen das Beizfärbungsvermögen sonst nicht angetroffen wird, durch Einführung zweier *ortho*-ständiger Hydroxyle die Fähigkeit zur Beizenfärbung hervorzurufen. Bei verschiedenen Typen der Triphenylmethan-Farbstoffe — Fluoresceinen,

<sup>1)</sup> B. 18, 2145 [1885]. A. 240, 246 [1887]. — S. ferner B. 20, 862 [1887]; 21, 1164 [1888].

<sup>2)</sup> Vergl. B. 20, 3146 [1887]; 22, 1347 [1889].

<sup>3)</sup> B. 26, 1574 [1893].

<sup>4)</sup> B. 41, 1062 [1908]. — S. auch: Tschugaeff, J. pr. [2] 76, 92 [1907]. — Pfeiffer, B. 44, 2653 [1911]. A. 398, 137 [1913].

<sup>5)</sup> S. dazu Liebermann, B. 41, 1436 [1908].

<sup>6)</sup> Vergl.: B. 34, 2299 [1901]; 35, 1782, 2301 [1902]; 36, 2913 [1903]; 37, 1171, 2728 [1904]. — S. auch: B. 27, 3009 [1894]; 28, 2264 [1895]; 36, 1071 [1903].

Rosaminen usw. — wurde dieses Ziel erreicht und damit die Bedeutung der *ortho*-Stellung zweier Hydroxyle erhärtet.

Die Beizfärberegel hat Liebermann selbst nicht für etwas »definitiv Abgeschlossenes, aber für ein entwicklungsfähiges Stück Erkenntnis auf dem schwierigen Gebiet der Färberei« gehalten<sup>1)</sup>. Auch heute wird ihr praktischer Wert nicht bestritten werden, wenn auch Fälle von ausgesprochenem Beizfärbungsvermögen beobachtet sind, in denen ihre Bedingungen nicht erfüllt sind<sup>2)</sup>. Liebermann hat später nachdrücklich betont<sup>3)</sup>, daß sie sich nur auf das Verhalten gegenüber den »gewöhnlichen« oxydischen Beizen (Eisenoxyd und Tonerde) bezieht.

#### Untersuchungen über Sulphydantoine und Sulfurethane.

Mit dem vorangehenden Abschnitt haben wir die Untersuchungsreihen abgeschlossen, deren Beginn — wenn sie auch in weiter Verzweigung sich schließlich über große Gebiete erstrecken — doch noch in Anregungen wurzelt, welche die Jugendarbeit über die Krappfarbstoffe gegeben hatte.

Aus den Jahren 1879—1881 sind aber noch wichtige Arbeiten<sup>4)</sup> zu erwähnen, die nach ihrem Gegenstand ganz abseits von den früheren Untersuchungen liegen und auch in späteren Perioden von Liebermann nicht fortgesetzt worden sind. Es handelt sich bei ihnen um schwefelhaltige Verbindungen, die durch Umwandlungen von Sulfoharnstoffen oder von Senfölen entstehen. Liebermann hat sie mit seinen Schülern Lange, Völtzkow und Natanson durchgeführt.

Durch einen Schüler Nenckis, der als Assistent in Liebermanns Laboratorium kam, — J. H. Jäger — sind sie angeregt worden. Er hatte die Einwirkung der Chloressigsäure auf rhodanwasserstoffsaures Anilin untersucht und bei der Spaltung des entstehenden Produkts die Thioglykolsäure,  $\text{HS}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , beobachtet<sup>5)</sup>. Diese erwies sich nun allgemein als Spaltprodukt der Verbindungen, welche bei der Reaktion zwischen Chloressigsäure und Sulfoharnstoffen gebildet werden. Daraus ergab sich der Schluß, daß es die Schwefelatome der Sulfoharnstoffe — und nicht wie man es bisher angenom-

<sup>1)</sup> B. 34, 1562 [1901].

<sup>2)</sup> Vergl. Georgievics-Grandmougin, Lehrbuch der Farbenchemie, 4. Aufl. (Leipzig u. Wien, 1913) S. 19.

<sup>3)</sup> B. 35, 1490 [1902].

<sup>4)</sup> B. 12, 1588 [1879]; 13, 276, 682, 1575 [1880]; 14, 1265 [1881]. A. 207, 121 [1881].

<sup>5)</sup> J. pr. [2] 16, 17 [1877].

men hatte — die Stickstoffatome sind, welche die Anheftung des Essigsäure-Restes vermitteln, daß also die Reaktion bei den geschwefelten Harnstoffen anders verläuft als bei den sauerstoffhaltigen. So entwickelte sich die später durchgehends bestätigte Formulierung, welche die »Sulphydantoin« als Thiazol-Derivate erscheinen läßt und demnach wesentlich von den gewöhnlichen, der Imidazol-Reihe angehörenden Hydantoinen unterscheidet.

Hieran knüpften sich dann Versuche über die aus Senfölen durch Addition von Alkohol entstehenden Sulfurethane, wie das Phenylsulfurethan. Es wurde festgestellt, daß sie Säurenatur besitzen und mit Alkylhaloiden Äther liefern, deren Alkyl an Schwefel gebunden ist. Neben der bis dahin allein üblichen Formulierung R.NH.CS.OR' trat damit die nach heutiger Bezeichnung desmotrope Formulierung R.N:C(SH).OR' in den Vordergrund. Zu analogen Ergebnissen und Folgerungen war kurz zuvor Wallach<sup>1)</sup> für die Thioamide R.CSNH<sub>2</sub> gelangt.

#### Untersuchungen über Alkaloide und deren Begleitstoffe.

Vielfach boten die Untersuchungsreihen, die in den vorangehenden Abschnitten zu schildern waren, Veranlassung, Ergebnisse aus der mittleren und späteren Periode von Liebermanns Forschertätigkeit zu besprechen. Ist damit auch aus seinem späteren Lebenswerk schon ein gutes Teil gewürdigt worden, so wurde doch bisher nur über solche Arbeiten berichtet, die in natürlicher Folge aus frühzeitig in Angriff genommenen Problemen hervorwuchsen. Ein neues Gebiet betrat er 1883: dasjenige der Pflanzenalkaloide, dessen Aufklärung um jene Zeit durch die grundlegenden Arbeiten von A. W. Hofmann, Königs, Ladenburg, Skraup u. a. angebahnt wurde.

Liebermanns Schüler F. Giesel, mit dem er zeitlebens freundschaftlich verbunden blieb, war in die Braunschweiger Chininfabrik eingetreten. Dort häuften sich Rohmaterialien an, die bei der fabrikatorischen Gewinnung der therapeutisch geschätzten Alkaloide abfielen. Sie luden zu eingehenderer Untersuchung ein, und mit Freuden ergriff Liebermann die ihm von seinem jungen Freunde durch Übersendung solcher Materialien dargebotene Gelegenheit, die Erkenntnis derjenigen Naturprodukte zu fördern, die durch kräftige physiologische Wirksamkeit die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt hatten. Diese Betätigung tritt besonders in den Jahren 1883—1892 hervor. Sie wurde nicht weniger folgenreich, als seine Durchforschung der natürlichen Farbstoffe.

<sup>1)</sup> B. 11, 1590 [1878]; 12, 1061 [1879]; 13, 527 [1880].

Den Beginn bildet die 1883 veröffentlichte Arbeit<sup>1)</sup> von Liebermann und Giesel »über Chinovin und Chinovasäure«. Die hier wörtlich folgenden Sätze, mit denen sie eingeleitet wird, geben einen in Liebermanns Arbeiten mehrfach als treibendes Motiv erkennbaren Gedankengang wieder. »Die chemische Erkenntnis der in officinell oder technisch benutzten Pflanzen neben der Haupts substanz vorkommenden Nebenprodukte ist oft deshalb von besonderem Interesse, weil sie sich häufig zueinander wie die Haupt- und Nebenprodukte einer chemischen Reaktion verhalten. Zum Beweise dessen braucht man nur z. B. die gemeinsam vorkommenden Glieder vieler Alkaloidgruppen oder die gruppenweis auftretenden Farbstoffe gewisser Farbpflanzen ins Auge zu fassen. Tatsächlich wirkt auch wohl in beiden Fällen dieselbe Ursache, indem auch im Chemismus der Pflanze die Hauptreaktionen nicht ohne Störung durch Nebenreaktionen, verlaufen, und erstgebildete Produkte weiteren sekundären Umwandlungen unterlegen.«

Diesmal ist es ein glykosidischer Stoff, der zum Gegenstand der Untersuchung gemacht wird, nämlich das in vielen Chinarinden neben den Alkaloiden vorkommende Chinovin, das schon von früheren Forschern beobachtet, aber nur dürftig charakterisiert worden war. Es spaltet sich bei der Behandlung mit alkoholischen Säuren in »Chinovinzucker«, der später Chinovit genannt wurde, und in Chinovasäure. Besonders das zuckerartige Spaltprodukt wurde in jener ersten und einer bald darauf folgenden, von Liebermann allein herrührenden zweiten Veröffentlichung<sup>2)</sup> genau gekennzeichnet. Es besitzt die bemerkenswerte Eigenschaft, beim Destillieren kleinerer Mengen unzersetzt sich zu verflüchtigen, und es wurde zunächst dafür die eigentümliche Formel  $C_6H_{12}O_4$  ermittelt. Später (1893) haben die Abweichungen, die dieser Stoff von den gewöhnlichen Zuckern zeigt, eine sehr interessante Aufklärung gefunden. Zur Zeit als Emil Fischer die schöne Entdeckung machte, daß die Zuckerarten mit Alkoholen in Gegenwart von Salzsäure allgemein zu »Alkylglykosiden« zusammentreten<sup>3)</sup>, vereinigte er sich mit Liebermann zu einer neuen Bearbeitung des Chinovits<sup>4)</sup>. Bei ihr wurde gezeigt, daß der Chinovit nicht der eigentliche Zucker des Chinovins ist, sondern ein Äthylglykosid, das aus dem Zucker durch die bei der Spaltung angewendete alkoholische Salzsäure aufgebaut wird. Seine Formel ist nicht  $C_6H_{12}O_4$ , sondern  $C_8H_{16}O_5$ , und er wird von verdünnten Säuren in Äthylalkohol und eine Methylpentose  $C_6H_{12}O_5$  zerlegt, die mit der Rhamnose stereoisomer ist.

<sup>1)</sup> B. 16, 926 [1883].

<sup>2)</sup> B. 17, 868 [1884].

<sup>3)</sup> B. 26, 2400 [1893].

<sup>4)</sup> B. 26, 2415 [1893].

Bei der hochmolekularen Chinovasäure wurde der Abbau durch Erhitzen für sich und mit Jodwasserstoff studiert. Ferner beschäftigte sich Liebermann noch mit einem von Giesel aufgefundenen alkoholartigen Begleiter des Chinovins, der gewisse Ähnlichkeiten mit den Cholesterinen zeigt und daher den Namen Cholestol erhielt<sup>1)</sup>.

Weit folgenreicher wurde die 1888 begonnene<sup>2)</sup> Untersuchung von Nebenalkaloiden des Cocains, für die wieder Giesel das Rohmaterial zugesandt hatte. Es zeigte sich, daß aus denjenigen amorphen Nebenalkaloiden, welche gegen Permanganat beständig sind, bei der Spaltung ebenso, wie aus dem Cocain, Methylalkohol und Ekgonin erhalten werden, daneben aber nicht Benzoesäure, sondern zwei Säuren von der elementaren Zusammensetzung der Zimtsäure, welche der von Lossen und von Fittig beschriebenen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isatropasäure ähneln und daher zunächst  $\gamma$ - und  $\delta$ -Isatropasäure genannt wurden. Im Anschluß daran ermittelten Liebermann und Giesel<sup>3)</sup>, daß auch andere Nebenbasen des Cocains mit Säuren leicht Ekgonin abspalten, und es bot sich nun die Aussicht, diese bisher wertlosen und störenden Begleiter in das wertvolle Cocain umzuwandeln. Hierfür wurde eine brauchbare Methode zur Benzoylierung des Ekgonins, die in der Anwendung von Benzoesäureanhydrid (oder Benzoylchlorid) bei Gegenwart von etwas Wasser besteht, ausgearbeitet; das Benzoyl-ekgonin konnte dann mit Methylalkohol zu Cocain verestert werden. Das Verfahren bildet den Gegenstand eines Patents<sup>4)</sup> und gelangte zu technischer Ausführung. Wie hierbei mit Hilfe von Benzoesäureanhydrid das Cocain, so konnten mit Hilfe von anderen Säureanhydriden Analoga des Cocains aufgebaut werden, die an Stelle des Benzoyls andere Acyle enthalten<sup>5)</sup>. Unter ihnen verdient das »Cinnamyl-cocain« Hervorhebung, weil es — nachdem seine Eigenschaften durch die Synthese festgestellt waren — von Giesel aus den Nebenalkaloiden der Cocablätter direkt isoliert werden konnte<sup>6)</sup>.

Ein weiteres interessantes Ergebnis brachte das Jahr 1891. In einer auf Java kultivierten Cocapflanze, welche nur sehr wenig Cocain, aber »Cinnamyl-cocain« in beträchtlicher Menge enthält, hatte Giesel

<sup>1)</sup> B. 18 1803 [1885].

<sup>2)</sup> B. 21, 2342 [1888]. — S. dazu: B. 22, 672 [1889]. Pharmazent. Zeitung 1889, Nr. 36 und 42. Pharmazeutical Journal vom 25. Juli 1891. A. 272, 238 [1892].

<sup>3)</sup> B. 21, 3196 [1888].

<sup>4)</sup> D. R.-P. 47602. — S. dazu: B. 22, 674—675 [1889]; 23, 508, 926 [1890]; 27, 2051 [1894]; 40, 3602 [1907].

<sup>5)</sup> B. 21, 3372 [1888]; 22, 130, 680 [1889].

<sup>6)</sup> B. 22, 2661 [1889].

ein neues Alkaloid aufgefunden. Liebermann übernahm dessen chemische Erforschung<sup>1)</sup> und erkannte das wohlkrystallisierbare Alkaloid alsbald als Benzoyl-Derivat einer mit dem Tropin isomeren Verbindung  $C_8H_{15}ON$ , welche gleich dem Tropin bei der Oxydation Tropinsäure, bei der Wasserabspaltung Tropicidin liefert und daher Pseudotropin genannt wurde. Hier handelte es sich also um ein Alkaloid, das nicht wie die bis dahin untersuchten festen Begleiter des Cocains vom Ekgonin sich ableitet, sondern dem für die Alkaloide der Atropin-Gruppe charakteristischen Typus der Tropeine entspricht. Nun hatte sich kurz zuvor aus rein chemischen Untersuchungen ein näher konstitutioneller Zusammenhang des Ekgonins — des stickstoffhaltigen Spaltproduktes des Cocains und der meisten, das Cocain begleitenden Alkaloide — mit dem Tropin — dem stickstoffhaltigen Spaltprodukt des Atropins und Hyoscyamins — ergeben. Im Hinblick hierauf erschien es besonders beachtenswert, daß in einer Cocapflanze ein Alkaloid gefunden wurde, welches gleich jenen Belladonna-Alkaloiden der Säureester einer Verbindung  $C_8H_{15}ON$  ist, und daß letztere dem Tropin offenbar nahe verwandt ist. Einige Jahre später (1896) zeigte Willstätter<sup>2)</sup> im Laufe seiner planvollen Untersuchungen, welche die Strukturfrage für das Tropin und Ekgonin zum Abschluß brachten, daß das von Liebermann entdeckte Pseudotropin zum Tropin im Verhältnis der Stereoisomerie steht. Das Benzoyl-Derivat des Pseudotropins hat bekanntlich unter dem Namen »Tropacocain« Eingang in den Arzneimittelschatz gefunden.

Den nahen Zusammenhang zwischen Ekgonin und Tropin, auf den schon hingewiesen wurde, hatte Einhorn<sup>3)</sup> 1890 festgestellt, indem er das Anhydro-ekgonin, welches aus dem Ekgonin durch Wasserabspaltung entsteht, durch Abspaltung von Kohlendioxyd in Tropicidin — das schon lange bekannte, aus Tropin durch Wasserabspaltung hervorgehende Produkt — verwandelte. Noch im gleichen Jahre bestätigte ihn Liebermann<sup>4)</sup> durch die Beobachtung, daß Ekgonin bei der Oxydation die Tropinsäure liefert, welche Merling früher aus Tropin erhalten hatte. Die nähere Untersuchung<sup>5)</sup> ergab dann, daß die Tropinsäure aus dem gewöhnlichen (Links-)Ekgonin optisch aktiv ist, daß die Säure mit der gleichen Drehungsrichtung auch aus Rechts-Ekgonin erhalten wird, während Tropin inaktive Tropinsäure liefert. Ferner wurde die neben der zweibasischen Tropinsäure,  $C_8H_{13}O_4N$ , entstehende einbasische Ekgoninsäure,  $C_7H_{11}O_3N$ , aufgefunden.

Freund Giesel versah seinen einstigen Lehrer nicht nur mit den festen Alkaloiden, welche das Cocain in der Natur begleiten, sondern

<sup>1)</sup> B. 24, 2336, 2587 [1891]; 25, 927 [1892].    <sup>2)</sup> B. 29, 937 [1896].

<sup>3)</sup> B. 23, 1338 [1890].    <sup>4)</sup> B. 23, 2518 [1890].    <sup>5)</sup> B. 24, 606 [1891].

auch mit den flüssigen, destillierbaren Nebenalkaloiden. An dieses Material knüpft sich eine Reihe ausgezeichneter Untersuchungen<sup>1)</sup>, die in den Jahren 1889—1895 unter Beteiligung von Kühling und Cybulski ausgeführt wurden. Das von O. Hesse als Trimethylchinolin,  $C_{12}H_{13}N$ , angesprochene »Hygrin« erkannte Liebermann als ein Gemenge sauerstoffhaltiger Basen. Der niedrigst siedenden  $C_8H_{15}ON$  verblieb der Name Hygrin; die höchst siedende  $C_{13}H_{24}ON_2$ , welche in dem aus Cusko-Blättern gewonnenen Material einen beträchtlichen Anteil bildet, erhielt die Bezeichnung Cuskhygrin. Aus dem Hygrin gewann er durch Oxydation die Hygrinsäure,  $C_6H_{11}O_2N$ . Anfänglich hielt er sie für eine Piperidin-carbonsäure. Als aber die drei theoretisch möglichen Piperidin-carbonsäuren von Ladenburg hergestellt waren und keine sich mit der Hygrinsäure identifizieren ließ, führte er 1895 den wichtigen Nachweis, daß sie als *N*-Methyl-pyrrolidin-carbonsäure zu betrachten ist, da sie bei der trocknen Destillation in Kohlendioxyd und *N*-Methyl-pyrrolidin zerfällt. Die Bedeutung des hydrierten Pyrrolkernes für die Chemie der Alkaloide, die zuerst 1893 in Pinners schönen Arbeiten über das Nicotin zu Tage getreten war, rückte hiermit zum zweiten Mal ins Licht. Da Liebermann ferner durch Oximbildung die Funktion des Sauerstoffs im Hygrin-Molekül gekennzeichnet hatte, war festgestellt, daß das Hygrin ein *N*-Methyl-pyrrolidin ist, in welchem ein Kernwasserstoffatom durch eine carbonylhaltige Dreikohlenstoffkette vertreten ist.

Unter Liebermanns Beiträgen zur Alkaloid-Chemie ist schließlich der synthetische Aufbau eines isomeren Narkotins<sup>2)</sup> (Isonarkotin) aus Opiansäure und Hydro-kotarnin zu nennen.

#### Untersuchungen über Säuren von der Zusammensetzung der Zimtsäure.

Die Säuren, welche in den festen Nebenalkaloiden des Cocains mit Ekgonin und Methylalkohol verkuppelt sind (vergl. S. 1195) und bei der Hydrolyse dieser Cocain-Begleiter abgespalten werden, unterzog Liebermann einer eingehenden Durchforschung. Sie führte ihn zu den schönsten Entdeckungen seiner späteren Arbeitsperiode.

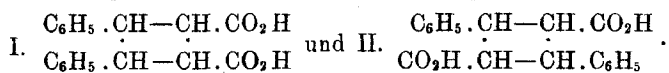
Hauptbestandteile des Säuregemisches sind neben gewöhnlicher Zimtsäure zwei Säuren von der gleichen Zusammensetzung, die ursprünglich  $\gamma$ - und  $\delta$ -Isatropasäure genannt wurden (vergl. S. 1195). Als sich dann herausstellte, daß sie nicht der Isatropasäure, sondern der

<sup>1)</sup> B. 22, 675 [1889]; 24, 407 [1891]; 26, 851 [8893]; 28, 578 [1895]; 29, 2050 [1896]; 30, 1113 [1897].

<sup>2)</sup> B. 29, 183, 2040 [1896]. — S. auch B. 37, 211, 2738 [1904].



Zimtsäure nahestehen, da sie bei der trocknen Destillation sich in Zimtsäure verwandeln, wurden sie als Truxillsäuren<sup>1)</sup> — abgeleitet von »Truxillo«, dem Herkunftsort einer Coca-Varietät, welche hauptsächlich die amorphen Nebenalkaloide liefert, — bezeichnet. Zu den beiden, direkt in dem natürlichen Säuregemisch enthaltenen Truxillsäuren traten im Verlaufe der Untersuchung noch zwei isomere Säuren, die durch Umwandlungen aus jenen hervorgehen. So lagen also vier Säuren von der Zusammensetzung der Zimtsäure — als  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Truxillsäure von einander unterschieden — vor. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab, daß sie Zweifach-Polymere der Zimtsäure sind. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß ihr Verhalten keine Anhaltspunkte zur Annahme von Doppelbindungen gibt, wurden die folgenden beiden Formeln bevorzugt:



Sie sind zwar nicht streng bewiesen, aber doch sehr wahrscheinlich; jede von ihnen läßt das Auftreten von Stereoisomerie zu. Eine wichtige Stütze der Formel I für die  $\beta$ -Truxillsäure fand Liebermann darin, daß diese Säure — im Gegensatz zu den isomeren Truxillsäuren — bei der Oxydation Benzil in reichlicher Menge liefert.

Nachdem sich die Truxillsäuren als Dimere der Zimtsäure erwiesen hatten, mußte der Wunsch sich regen, durch Polymerisation die Zimtsäure in eine der Truxillsäuren zu verwandeln. Bei seinen ersten Arbeiten aus dem Jahre 1889 beschäftigte sich Liebermann daher schon mit dem von Erlenmeyer sen. kurz beschriebenen polymeren Produkt, das sich bei längerem Aufbewahren von Zimtsäureester bildet. Es erwies sich als vollständig verschieden von den Truxillsäureestern durch Unschmelzbarkeit, Unlöslichkeit in allen Reagenzien und ungewöhnliche Resistenz gegen Verseifungsmittel. Erst 1902 fand Riiber<sup>2)</sup> bei Untersuchungen, die er auf Liebermanns Veranlassung in dessen Laboratorium begann und später selbständig in Christiania fortsetzte, in der längeren Belichtung der trocknen Zimtsäure ein Verfahren, welches die  $\alpha$ -Truxillsäure in so reichlicher Menge ergibt, daß es sogar eine bequeme Gewinnungsmethode darstellt. Liebermann selbst wandte sich 1911 wieder der Polymerisation der Zimtsäureester<sup>3)</sup> zu und ermittelte mit Zsuffa nach mühevollen Versuchen endlich eine Arbeitsweise, welche gestattet, jene schwer verseifbaren Polyester in größerer Menge willkürlich darzustellen, während man vorher zur

<sup>1)</sup> B. 21, 2346 [1888]; 22, 124, 782, 2240 [1889]; 23, 317, 2516 [1890]; 26, 834 [1893]; 27, 1416 [1894]; 43, 1543 [1910].

<sup>2)</sup> B. 35, 2908 [1902].

<sup>3)</sup> B. 44, 841 [1911].

Beschaffung des Untersuchungsmaterials auf die geringe Polymerisation angewiesen war, welche die Ester freiwillig in langen Zeiträumen erleiden. Die mit Kardos und Mühle fortgeführte Untersuchung<sup>1)</sup> hat Liebermann bis in seine letzten Lebenstage beschäftigt; der Tod setzte ihr ein Ende, ehe in das schwierige Gebiet volle Klarheit gebracht war.

Doch kehren wir von diesen Arbeiten der letzten Jahre wieder zurück zu jener Zeit, als Liebermann in voller Schaffenskraft seine Experimentierkunst dem interessanten Säuregemisch zuwandte, das sich in den Spaltsäuren der Cocain-Begleiter ihm darbot. Als Hauptbestandteile waren 1888 und 1889  $\alpha$ - und  $\beta$ -Truxillsäure und gewöhnliche Zimtsäure gekennzeichnet. Nun ging es an die »in geringer Menge auftretenden Nebensäuren«. Anfangs 1890 erscheint hierüber in den »Berichten« die erste Mitteilung<sup>2)</sup>. Sie ist besonders charakteristisch für Liebermanns Art der Darstellung und seine Arbeitsmethode. In schlichter Form erzählt ihr Verfasser hier mit unerbittlicher Sachlichkeit, wie er zur Entdeckung der Isozimtsäure kam, die heute wohl als schönste Frucht seiner reichen Lebensarbeit gelten darf. Einem Jäger gleich, der — mit allen Erfahrungen und Kniffen vertraut — sich das Wild zum Schuß stellt, streift er das Revier Fraktion für Fraktion ab. Und endlich hat er aus 38 kg Nebenalkaloiden etwa 100 g der neuen Säure in wasserklaren Krystallen vor sich — genug für krystallographische Messung und eingehendere chemische Untersuchung. Aber die gleichartige Ausbildung der Krystalle genügt ihm noch nicht zu der Behauptung, daß hier eine neue Säure vorliegt. Erst stellt er Mischungen aller in Betracht kommenden Säuren her, um sich zu vergewissern, daß es sich nicht um einen Fall handelt, bei welchem mehrere Säuren zu Doppelverbindungen zusammenkrystallisieren. Nachdem dieser Einwand entkräftet ist, nachdem ferner festgestellt ist, daß die neue Säure der Zimtsäure isomer ist, beim Sieden in Zimtsäure übergeht und wie diese mit Wasserstoff sich zu Hydrozimtsäure vereinigt, wird endlich zum Schluß in wenigen Sätzen die Folgerung gewagt, daß in der Isozimtsäure die stereoisomere Form der gewöhnlichen Zimtsäure aufgefunden ist, deren Existenz nach den Anschauungen von van't Hoff vorherzusehen war.

Mit Recht konnte Liebermann diesen Zuwachs an Prüfungsmaterial für die sterische Erklärungsweise, deren Macht gerade damals im

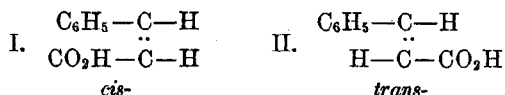
<sup>1)</sup> B. 46, 1055, 2084 [1913]; 48, 1645 [1915].

<sup>2)</sup> B. 23, 141 [1890].

Anschluß an Wislicenus' eindrucksvolle Befürwortung sich stetig steigerte, als »besonders erfreulich und wichtig« bezeichnen.

Eifrig beackerte Liebermann in den nächsten Jahren<sup>1)</sup> (1890—1894) das neue Arbeitsfeld, in das er durch seinen glücklichen Fund gewiesen wurde. Und wieder wurde er vom Glück begünstigt, da die Versuche über den Rahmen, der ihnen durch Voraussicht gesteckt werden konnte, hinauswuchsen und weitere Überraschungen brachten. Eine neue Verarbeitung von Rohmaterial, das in der Braunschweiger Chininfabrik gesammelt war, ergibt an Stelle der Isozimtsäure eine Säure, die ihr im chemischen Verhalten fast ganz gleicht, aber doch in Löslichkeit, Schmelzpunkt und Krystallform sich wesentlich von ihr unterscheidet; sie wurde Allozimtsäure genannt. Liebermann wünscht nun, ihr Verhältnis zur Isozimtsäure aufzuklären. Aber alle Bemühungen, aus dem natürlichen Material wieder Isozimtsäure abzuscheiden, scheitern. Stets gewinnt er nur Allozimtsäure; und als er schließlich auf die Reste seiner früheren Präparate an Isozimtsäure zurückgreifen will, findet er sie in Allozimtsäure umgewandelt! Zur Allosäure führen ihn auch wichtige künstliche Bildungsvorgänge, die er auffindet. Sie entsteht in kleiner Menge neben gewöhnlicher Zimtsäure aus der Benzal-malonsäure,  $C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2H)_2$ , durch Kohlensäure-Abspaltung beim Erhitzen, fast quantitativ aber aus dem bei  $159^\circ$  schmelzenden Hydrobromid der Phenyl-propioisäure — einer  $\beta$ -Brom-zimtsäure,  $C_6H_5 \cdot CBr : CH \cdot CO_2H$  — bei der Entbromung mit Zinkfeile in absolutem Alkohol. Um dieselbe Zeit nun stellte Erlenmeyer sen.<sup>2)</sup> Versuche über die Entbromung der beiden  $\alpha$ -Brom-zimtsäuren,  $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO_2H$ , an und gelangte von der niedriger schmelzenden zu einer »künstlichen Isozimtsäure«, welche zwar mit Liebermanns nicht wieder auffindbaren »natürlichen Isozimtsäure« in Schmelzpunkt und Löslichkeit übereinstimmte, auch leicht in Allozimtsäure überführbar war, aber in der Krystallgestalt wesentlich von der natürlichen Isozimtsäure abwich. Sonach waren nunmehr vier Säuren bekannt, denen man die Struktur  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  zuerteilen mußte: gewöhnliche Zimtsäure, natürliche Isozimtsäure, künstliche Isozimtsäure und Allozimtsäure.

Die sterische Theorie aber ließ nur zwei Raumformeln zu:



<sup>1)</sup> Vergl.: B. 23, 512, 2510 [1890]; 24, 1101, 2582 [1891]; 25, 90, 950, 957 [1892]; 26, 1571 [1893]; 27, 2037 [1894]. — S. auch J. pr. [2] 53, 255 [1896]. B. 28, 134 [1895]; 36, 176, 1448 [1903].

<sup>2)</sup> B. 23, 3130 [1890]. A. 287, 1 [1895]. — S. dazu B. 31, 2096 [1898].

Gab man der gewöhnlichen Zimtsäure eine dieser Raumformeln, so blieb für die beiden Isosäuren und die Allosäure, die von jener, wesentlich verschieden, unter einander aber sehr ähnlich sind, die andere Raumformel übrig. Lag hier ein Widerspruch gegen die Theorie vor? Oder beeinflussten kleine Verunreinigungen die Eigenschaften derart, daß Isomerie vorgetäuscht wurde? Oder handelte es sich gar nicht um chemische Isomerie, sondern um Polymorphie?

Erst Ende 1908 — etwa 15 Jahre, nachdem Liebermann seine Bearbeitung des Gebiets abgeschlossen hatte, — wurden diese Fragen durch Biilmann<sup>1)</sup> beantwortet. Er kam zu dem Schluß, daß die beiden Isozimtsäuren und die Allozimtsäure polymorphe Modifikationen eines und desselben chemischen Individuums sind, und lehrte die Kristallisations-Bedingungen kennen, unter denen es möglich ist, willkürlich die Abscheidung in der einen oder der anderen Form herbeizuführen. Zugleich klärte Biilmann auf, warum Liebermann seine Isosäure nicht hatte wiedererhalten können; sein Laboratorium war eben durch Keime der Allosäure — der stabilsten Form — infiziert. Als bald nach Erscheinen dieser schönen Untersuchung ging Liebermann<sup>2)</sup> an deren Nachprüfung, bestätigte und vervollständigte sie unter voller Würdigung des Verdienstes, das der dänische Forscher sich um die Förderung der Frage erworben hatte. Noch heute freilich kann sie nicht als endgültig gelöst betrachtet werden. Denn eine spätere reichhaltige Arbeit von Stobbe und Schönburg<sup>3)</sup> lehrte Unterschiede in den Lösungen der drei Säuren kennen, welche für eine wahre Isomerie sprechen. Auch sie ist ein Zeugnis dafür, welch wertvolles Untersuchungsmaterial durch Liebermanns Entdeckung der Zimtsäure-Isomeren für die experimentelle Bearbeitung des Problems der feineren Isomerie dargeboten ist.

Im Rahmen der heute geltenden Theorie müssen wir die beiden Isosäuren und die Allosäure durch eine und dieselbe Raumformel deuten. Für die Wahl der *cis*-Formel I (S. 1200) hat Liebermann 1898 im Zusammenhang mit seinen Untersuchungen über Inden-Derivate (vergl. S. 1179—1180) einen Beitrag geliefert<sup>4)</sup>. Er fand, daß Allosäure mit rauchender Schwefelsäure ziemlich reichlich das von ihm zuerst aus  $\alpha$ -Truxillsäure erhaltene Truxon, das als polymeres Indon betrachtet werden kann, liefert, während aus gewöhnlicher Zimtsäure bei gleicher Behandlung Truxon nur in Spuren entsteht.

<sup>1)</sup> B. 42, 182 [1909]. — S. ferner B. 42, 1443 [1909]; 43, 568 [1910]; 44, 3156 [1911].

<sup>2)</sup> B. 42, 1027, 4659 [1909]; 43, 411 [1910].

<sup>3)</sup> A. 402, 187 [1913].

<sup>4)</sup> B. 31, 2095 [1898]. — S. dazu B. 46, 214, 1249 [1913].

Zur chemischen Kennzeichnung der isomeren Zimtsäuren gehören auch die durch Addition von Halogen entstehenden Dihalogenide (Dihalogen-hydrozimtsäuren). Ihnen hat Liebermann 1893—1895 ein ausführliches Studium gewidmet<sup>1)</sup>, namentlich im Hinblick auf die von der Theorie in Aussicht gestellte Möglichkeit der Stereoisomerie. Indem er sowohl das altbekannte Zimtsäure-dibromid, wie das von ihm aufgefundenene Allozimtsäure-dibromid in je zwei optisch entgegengesetzte Formen zerlegte, erbrachte er eine besonders schöne Bestätigung der Forderungen, welche die Theorie für Verbindungen mit zwei ungleichartig asymmetrischen Kohlenstoffatomen stellt.

#### Weitere Untersuchungen über ungesättigte Säuren.

Die Beschäftigung mit den Zimtsäuren führte naturgemäß zu Versuchen an anderen ungesättigten Säuren, namentlich solchen der aromatischen Reihe. Mehrere Mitteilungen<sup>2)</sup> aus den Jahren 1891—1895 berichten hierüber. Verfolgt wurden z. B. die Unterschiede, welche sich in der Leichtigkeit der Jod-Addition bei Säuren mit doppelter Bindung und solchen mit dreifacher Bindung zeigen. Besonders interessant ist, daß es Liebermann gelang, durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus Aryliden-malonsäuren zwei Analoga der Allozimtsäure zu gewinnen: die Allo-furfuracrylsäure und Allo-cinnamylidenessigsäure. Beide werden mit überraschender Geschwindigkeit in ihre stabileren Stereoisomeren umgelagert, wenn man ihre Benzol-Lösung unter Zusatz einer kleinen Menge Jod dem Sonnenlicht aussetzt.

#### Untersuchungen über Ortho-Aldehydsäuren der Benzol-Reihe.

Bei einer seiner frühesten Arbeiten<sup>3)</sup> (vergl. S. 1167) hatte Liebermann gelegentlich die Opiansäure kennen gelernt. Auf diese durch Oxydation des Narkotins leicht zugängliche Säure ist er in späteren Perioden mehrfach — 1886—1887, 1892—1893, dann wieder 1896—1897 — zurückgekommen<sup>4)</sup>. Sie interessierte ihn besonders durch die Nachbarschaft von Aldehyd- und Carboxyl-Gruppe. Diese Stellung

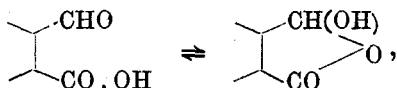
<sup>1)</sup> B. 26, 245, 829, 833, 1662, 1664 [1893]; 27, 2037 [1894]; 28, 2235 [1895].

<sup>2)</sup> Vergl.: B. 24, 2588, 4112 [1891]; 26, 1876 [1893]; 27, 283, 289 [1894]; 28, 129, 137, 143, 1438, 1443 [1895]. — S. auch: B. 33, 2400 [1900]; 35, 2696 [1902].

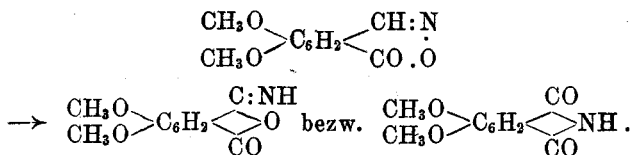
<sup>3)</sup> B. 4, 194 [1873].

<sup>4)</sup> Vergl.: B. 19, 763, 2275, 2287, 2920, 2923 [1886]; 20, 873, 881 [1887]; 25, 89 [1892]; 26, 531 [1893]; 29, 174, 2030 [1896]; 30, 691 [1897].

der beiden funktionellen Gruppen bedingt Erscheinungen der Tautomerie:



die Liebermann eingehend verfolgte, ferner die Neigung zu Ringschluß-Reaktionen bei der Einwirkung von Ammoniak, Hydroxylamin, Hydrazin usw. Hervorhebung verdienen einige Ergebnisse betreffs der Einwirkung von Hydroxylamin; das in erster Phase sich bildende Opianoximsäure-Anhydrid lagert sich mit außerordentlicher Leichtigkeit in Hemipinimid um:



Die Umlagerung erfolgt z. B. unmittelbar nach dem Schmelzen unter enormer Wärme-Entwicklung quantitativ; sie ist »von einer so frappanten äußeren Erscheinung begleitet, daß dieser Fall sich vortrefflich dazu eignet, die Energie-Entwicklung bei der Umlagerung in einem Vorlesungsversuch zu zeigen«. — Auch die Phthalaldehydsäure als einfachste *o*-Aldehydsäure wurde bei diesen Arbeiten mehrfach als Prüfungsobjekt herangezogen.

#### Parerga.

Nicht alle Arbeiten Liebermanns bilden Glieder größerer Untersuchungsreihen. Eine so lange und vielseitige Experimental-Tätigkeit bringt begreiflicher Weise mancherlei Früchte, die nebenher aufgelesen werden, auch Anläufe, die nicht weiter verfolgt werden.

Aus solchem Beiwerk <sup>1)</sup> mag zum Schluß noch einiges herausgehoben werden.

Von seinen Vorschlägen zur Laboratoriumstechnik <sup>2)</sup> hat die Verwendung von Paraffin als Exsiccator-Füllung zur Aufsaugung von Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform, Benzol vielfach Anwendung gefunden.

In der Gruppe der Chinone entdeckte er eine interessante Polymerisation des Thymochinons durch Licht <sup>3)</sup>. Ferner bekräftigte er

<sup>1)</sup> Vgl. noch: B. 5, 1090 [1872]; 7, 408 [1874]; 8, 377 [1875]; 9, 1778 [1876]; 10, 77, 611, 2179 [1877]; 11, 723 [1878]; 12, 1971 [1879]; 13, 690 [1880]; 16, 523, 1641 [1883]; 17, 1884 [1884]; 24, 788 [1881]; 25, 1096 [1892]; 26, 853 [1893]. A. 169, 252 [1873].

<sup>2)</sup> B. 12, 1294 [1879]; 21, 2528 [1888]. — S. auch B. 31, 1818 [1898].

<sup>3)</sup> B. 10, 2177 [1877]; 18, 3193 [1885].

die Formel  $C_{12}H_{10}O_4$  des Chinhydrons durch quantitative Versuche über dessen Bildung aus Chinon und Hydrochinon<sup>1)</sup>.

Aus dem Gebiet der Glykoside sind nach sorgfältige Untersuchungen über die Zusammensetzung des Äsculins und Äsculetins zu erwähnen, die er mit Knietsch und Mastbaum ausführte<sup>2)</sup>.

Mit Scheibler verband er sich zu einer Arbeit über das durch Kalk aus Zucker entstehende Saccharin; die Fettsäure, welche aus dem Saccharin durch Jodwasserstoff-Reduktion entsteht, wurde hierbei als Methyl-propyl-essigsäure identifiziert<sup>3)</sup>.

\* \* \*

Ein reichhaltiges Lebenswerk hat uns Carl Liebermann hinterlassen. Planvoll wurde es aufgebaut, indem die Fragen, die während der Arbeit sich aufwarfen, von einem zum anderen Gebiete überleiteten. Durch solche Stetigkeit in der Verfolgung der Ziele — nicht durch raketartiges, aus plötzlichen Eingebungen sprühendes Stürmen hierhin und dorthin — gewann es Vielseitigkeit.

Es war nicht seine Art, mit dem Luftballon in die Höhe zu steigen, um über weite Flächen Umschau zu halten und mit einem Blick ein annäherndes Bild zu gewinnen, das vielleicht Zusammenhänge enthüllt, welche der Wanderer erst nach langem unverdrossenem Suchen erkennt. Die Phantasie hielt er in straffen Zügeln. Fast ängstlich mutet die Vorsicht der Schlußfolgerungen an, die in allen seinen Abhandlungen hervortritt.

Aber durch das Stück Land, das er betrat, feste Wege zu bahnen, die Hindernisse nicht zu umgehen, sie vielmehr — wenn auch in noch so harter Arbeit — zu durchbrechen, das war seine Kunst und seine Freude. Dadurch wurde er ein unübertrefflicher Lehrer. Scharfe Beobachtung impfte er seinen Schülern ein und strengste Selbstkritik. Nie durfte das Ergebnis eines Versuchs anerkannt werden, ehe es nicht durch Wiederholung bestätigt war, und immer neue Prüfungswege wurden geplant und begangen, um jeder Täuschung vorzubeugen.

Sein Scharfblick und seine zuverlässige Arbeitsart haben ihn zu manchem abschließenden Erfolg geführt. Wo er vor Erreichung der letzten Ziele die Arbeit niederlegte, werden seine Nachfolger gesicherte Grundlagen für den Weiterbau finden.

Dank seinem Schaffen!

Berlin, im April 1918.

*P. Jacobson.*

---

<sup>1)</sup> B. 10, 1614 2000 [1877].      <sup>2)</sup> B. 13, 1590 [1880]; 14, 475 [1881].

<sup>3)</sup> B. 16, 1821 [1883] — S. auch B. 17, 918 [1884].