

diese zwei Spaltstücke aus Acofriosid L stammen, so dass sich für dieses Glykosid eine Teilformel aufstellen liess.

Die analoge Spaltung eines Präparates von Acolongiflorosid H, das aber nicht rein war und unter anderem Acolongiflorosid G enthielt, gab als Zucker ebenfalls krist. Acofriose in guter Ausbeute. Daneben konnte eine kleine Menge eines Genins erhalten werden, das wir Genin H.M.15 nennen. Wegen der schlechten Ausbeute ist es unsicher, ob es überhaupt aus Acolongiflorosid H stammt.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

52. H. E. Fierz-David

1882–1953.

(19. XII. 53.)

Am 25. August 1953 verlor die schweizerische Chemie einen ihrer markanten Vertreter: Prof. Dr. *Hans Eduard Fierz-David*, der als Ordinarius für organisch-chemische Technologie von 1917 bis 1952 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule tätig gewesen war. Zu diesem Amte brachte er ein umfangreiches Fachwissen in rein wissenschaftlichen Fragen wie auch in technischen Belangen mit.

Er hatte selber von 1900 bis 1904 an der chemischen Abteilung der ETH. studiert. Als diplomierter Ingenieur-Chemiker erweiterte er seine Ausbildung unter der Leitung von Prof. *M. O. Forster* am Royal College of Science in London, wo er unter anderem die Arbeit „Zur Kenntnis der isomeren Campherylharnstoffe und über α -Camphylharnstoff“ ausführte, mit welcher er 1905 an der Universität Zürich zum Dr. phil. promovierte. In dieser Arbeit behandelte er auch das Campherylazoimid¹⁾ und untersuchte in der Folge, ebenfalls unter der Leitung von *Forster*, eine grössere Zahl weiterer Azoimide der Benzol-, der Naphtalin- und auch der aliphatischen Reihe²⁾, für die eine einfache Darstellungsmethode durch Umsetzung von Natriumazid mit reaktionsfähigen Halogenverbindungen ausgearbeitet wurde. Auch später kam er noch etwa auf Campherderivate zurück und stellte z. B. aus Aminocampher und Chlorameisensäureestern eine Reihe von Campherylcabaminsäureestern dar³⁾, die auf ihre physiologische Wirkung untersucht, aber wegen ihrer Giftigkeit als unbrauchbar befunden wurden.

¹⁾ Vgl. auch *Forster & Fierz*, Soc. **87**, 110, 722, 826 (1905).

²⁾ *Forster & Fierz*, Soc. **91**, 855, 1350, 1942 (1907).

³⁾ *Fierz & W. Müller*, Soc. **125**, 26 (1924).

1908 nahm er eine Industrie-Stellung bei der damaligen *Brunner Mond Nickel Company* in Südwesten an, wo er unter anderem mit metallurgischen und Gasproblemen in Berührung kam. Er verliess aber England bald, um sich an der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München in ein neues Arbeitsfeld einzuführen.

Die in diesen Jahren immer grösser und wichtiger gewordene Teerfarbenindustrie zog 1909 den jungen Fierz nach Basel, wo er sein Wissen und Können in den Dienst der Firma *J. R. Geigy* stellte, in welcher er bald eine angesehene Stellung erwarb. Hier lernte er die näheren Zusammenhänge zwischen reiner Laboratoriumstätigkeit und industriellem Betrieb kennen; so war er dann nach neunjähriger Industrietätigkeit zum Professor für chemische Technologie an der ETH. geradezu prädestiniert. Er trug hier in erster Linie über Farbstoffe und Farbstoffzwischenprodukte, sowie über Textilfasern, Bleicherei und Färberei vor; aber auch andere Fachgebiete, wie dasjenige der Fette und Öle, der Zucker- und Gärungschemie, des Kautschuks, der Sprengstoff- und der Erdöl-Technik wurden von ihm vertreten.

Professor Fierz war pädagogisch äusserst geschickt; mit spielerischer Leichtigkeit vermittelte er dem Studierenden einen weitgehenden Einblick in die chemische Technik und in die Aufgaben, welche ihn als Forschungs- oder Betriebschemiker nach Abschluss seiner Studien im praktischen Leben erwarten. Er verstand es, den Hörer für das von diesem gewählte Fachgebiet zu begeistern. Er zeigte ihm die nützlichen Anwendungen seines theoretischen Wissens und lehrte ihn auch die Bedeutung allgemeiner Bildung, über die Prof. Fierz selber in so reichem Mass verfügte, zu erkennen. Er liebte den persönlichen Kontakt mit den Studierenden, wozu ihm das Laboratorium und ein spezielles Färbereipraktikum gute Möglichkeiten boten. Es war so nicht verwunderlich, dass sein Laboratorium gerne auch von Studierenden für die Ausführung einer Promotionsarbeit gewählt wurde, und hier entstanden eine grosse Reihe wertvoller Arbeiten. Sie beziehen sich zur Hauptsache auf das Gebiet der Farbstoffe, insbesondere der Azofarbstoffe, und auf die zu ihrer Herstellung benötigten Ausgangs- und Zwischenprodukte. Dabei wurde weniger das Ziel verfolgt, neue Produkte oder prinzipiell neue Reaktionen aufzufinden, als vielmehr schon bekannte und zum Teil in der Industrie praktisch verwendete Darstellungsverfahren genau zu untersuchen, entstehende Nebenprodukte zu isolieren und zu identifizieren, den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf den Reaktionsverlauf festzustellen und damit die Voraussetzungen zu schaffen, um die Bildung von unerwünschten Isomeren oder sonstigen Nebenprodukten zurückzudrängen und die Ausbeute am gewünschten Hauptprodukt zu steigern. Alle diese Arbeiten auch nur aufzuzählen, würde hier viel zu weit führen; es sollen nur einige Beispiele angeführt werden.

Ein solches ist für die Benzolreihe die Chlorierung des Nitrobenzols und der Nitrotoluole¹⁾. Von allen für diese Reaktion verwendbaren Katalysatoren erwies sich Eisen als am geeignetsten, und es wurde die wichtige Beobachtung gemacht, dass seine Wirksamkeit durch Zusatz von wenig Jod stark erhöht wird, so dass auch an sich schwer verlaufende Chlorierungen bei niedriger Temperatur durchgeführt werden können, wobei weniger Nebenprodukte entstehen. Von Fierz und Mitarbeitern wurde auch die Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen mehrfach untersucht, insbesondere die katalytische Reduktion mit Wasserstoff in wässriger Lösung²⁾. Weitere Arbeiten betreffen die Darstellung der Anilin-o-sulfosäure aus o-Nitrochlorbenzol über das o,o'-Dinitrodiphenyldisulfid³⁾, ferner die Darstellung von Monoäthyl-o-toluidin⁴⁾, die Sulfierung des Äthylbenzylanilins⁵⁾, die Darstellung des Resorcins durch Alkalischmelze von Benzol-m-disulfosäure⁶⁾, die Darstellung der β,β' -Diphenyladipinsäure und ihre Überführung in zahlreiche Derivate, von denen ein Teil auf ihre Verwendbarkeit zum Aufbau von Azofarbstoffen geprüft wurde⁷⁾.

In der Naphtalinreihe wurde besonders die Sulfierung eingehend untersucht. Bei der Monosulfierung wurde das Mengenverhältnis der entstehenden Isomeren bei allen Temperaturen von 0 bis 170° genau bestimmt⁸⁾; bei der Disulfierung wurde gezeigt, dass bei mittleren Temperaturen von 120–130° entgegen früheren Angaben alle sechs nach der Regel von *Armstrong & Wynne* möglichen Isomeren nebeneinander entstehen und dass die bis dahin wegen ihrer leichten Löslichkeit übersehene 1,7-Disulfosäure einen erheblichen Teil des Gemisches ausmacht⁹⁾; bei erschöpfender Sulfierung wurde nachgewiesen, dass nur die 1,3,6-Tri- und die 1,3,5,7-Tetrasulfosäure und keine Isomeren davon entstehen¹⁰⁾. Genau untersucht wurde auch die Nitrierung des Naphtalins selbst¹¹⁾ und einer Reihe seiner Sulfosäuren¹²⁾ sowie die Reduktion der Nitronaphtalinsulfosäuren¹³⁾ und die Sulfierung des β -Naphtylamins¹⁴⁾.

¹⁾ Fierz & Staehelin, *Helv.* **20**, 1458 (1937); Fierz, *Naturwissenschaften* **17**, 13 (1929); Gindraux, *Helv.* **12**, 921 (1929).

²⁾ Allisson, Comte & Fierz, *Helv.* **34**, 818 (1951); vgl. auch Diss. E. Kern & J. L. Comte, ETH., 1950.

³⁾ Fierz, Schlittler & Waldmann, *Helv.* **12**, 663 (1929).

⁴⁾ Fierz & Rufener, *Helv.* **17**, 1452 (1934).

⁵⁾ Blangey, Fierz & Stamm, *Helv.* **25**, 1162 (1942).

⁶⁾ Fierz & Stamm, *Helv.* **25**, 364 (1942).

⁷⁾ Fierz, Blangey & Uhlig, *Helv.* **32**, 1414 (1949); Diss. Pio Guyer, ETH., 1947.

⁸⁾ Diss. Breuning ten Cate, ETH., 1946; Fierz & Weissenbach, *Helv.* **3**, 312 (1920).

⁹⁾ Fierz & Hasler, *Helv.* **6**, 1133 (1923); Fierz & Richter, *Helv.* **28**, 247 (1945).

¹⁰⁾ Fierz & Schmid, *Helv.* **4**, 381 (1921).

¹¹⁾ Fierz & Sponagel, *Helv.* **26**, 98 (1943).

¹²⁾ Fierz, *J. Soc. Chem. Ind.* **42**, T 421, 425 (1923).

¹³⁾ Fierz & Weissenbach, *Helv.* **3**, 305 (1920); Allisson, Comte & Fierz, *Helv.* **34**, 818 (1951).

¹⁴⁾ Fierz & Braunschweig, *Helv.* **6**, 1146 (1923).

Bei diesen Untersuchungen konnte vielfach die Ursache der bei der technischen Herstellung mancher Naphtylaminsulfosäuren erhaltenen unbefriedigenden Ausbeuten erklärt und in manchen Fällen auch eine Verbesserung der Ausbeute erzielt werden, so z.B. bei der 1-Naphtylamin-4,6,8-trisulfosäure (K-Säure)¹⁾. Auch die Alkalischmelze der 1-Naphtylamin-monosulfosäuren wurde untersucht²⁾. Vom 2-Methylnaphtalin ausgehend wurde einerseits die 1-Amino-2-methylnaphtalin-4-sulfosäure³⁾, andererseits das 3,3'-Dimethylnaphtidin⁴⁾ dargestellt und beide Substanzen zum Aufbau von Azofarbstoffen verwendet. Durch Sulfierung von 1-Naphtol-3,6-disulfosäure wurde die noch unbekannte, nach der Regel von *Armstrong & Wynne* nicht zu erwartende 1-Naphtol-2,3,4,6-tetrasulfosäure hergestellt, die wegen ihrer vielseitigen Reaktionsfähigkeit theoretisches und praktisches Interesse besitzt⁵⁾. Untersucht wurde weiter die katalytische Oxydation des Naphtalins mit Luft zu α -Naphtochinon⁶⁾ und die Darstellung des Naphtazarins (5,8-Dioxy-1,4-naphtochinon) sowie seine Überführung in Arylaminoderivate⁷⁾. Aus Naphtalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure und Äthylendiamin wurde das 1,4,5,8-Naphtylendiimidazolin (der Stammkörper von Indanthrenbrillantorange GR und Indanthrenscharlach 2G), sowie eine Reihe von Derivaten und ähnlichen Verbindungen hergestellt⁸⁾. Aus 4-Äthoxynaphtylphenylketon wurde durch Erhitzen mit AlCl_3 nicht das erwartete 2-Oxybenzanthron, sondern 6-Oxy-7,8-Benzfluorenon erhalten, während 2-Methoxynaphtylphenylketon bei der gleichen Behandlung 4-Oxybenzanthron liefert⁹⁾.

Auf dem Gebiet des Anthracens wurde vor allem die Sulfierung des Anthrachinons eingehend untersucht¹⁰⁾. Beim Versuch, die 2-Methylanthrachinon-1-sulfosäure durch Kochen von 1-Nitro-2-methylanthrachinon mit Sulfidlösung herzustellen, blieb dieses im Gegensatz zu seinen Isomeren unverändert; es kann daher leicht auf diesem Wege völlig rein erhalten werden¹¹⁾. Durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit o-Dichlorbenzol und Ringschluss wurde als Hauptprodukt 2,3-Dichloranthrachinon erhalten, während das 1,2-Isomere nur in geringer Menge entsteht¹²⁾.

In der aliphatischen Reihe untersuchte Fierz die Ursachen des Ranzigwerdens der Fette und referierte darüber 1924 in Luzern vor

¹⁾ *Allison, Brunner & Fierz*, *Helv.* **35**, 2139 (1952).

²⁾ *Fierz*, *Helv.* **3**, 318 (1920).

³⁾ *Fierz & Mannhart*, *Helv.* **20**, 1024 (1937).

⁴⁾ *Fierz, Blangey & Dübendorfer*, *Helv.* **29**, 1661 (1946).

⁵⁾ *Blangey, Fierz, Ulrich & Bretscher*, *Helv.* **34**, 501 (1951); DRP. 840 398.

⁶⁾ *Fierz, Blangey & von Krannichfeldt*, *Helv.* **30**, 237 (1947).

⁷⁾ *Fierz & Stockar*, *Helv.* **26**, 92 (1943).

⁸⁾ *Fierz & Rossi*, *Helv.* **21**, 1466 (1938).

⁹⁾ *Fierz & Jaccard*, *Helv.* **11**, 1042 (1928).

¹⁰⁾ *Fierz, Krebser & Anderau*, *Helv.* **10**, 197 (1927).

¹¹⁾ *Locher & Fierz*, *Helv.* **10**, 642 (1927); DRP. 399 741.

¹²⁾ *Fierz*, *Am. Soc.* **49**, 2334 (1927).

der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft¹⁾. Im Anschluss an seine früheren Arbeiten über Azoimide stellte er das Azid der Trimethylelessigsäure (Pivalinsäure) her und erhielt daraus beim Erwärmen glatt tert.-Butylisocyanat²⁾. Er zog daraus den Schluss, dass der *Curtius*'sche Abbau nicht durch eine Enolisierung der CO-Gruppe erklärt werden kann. Weitere Arbeiten betreffen die Darstellung und die Polymerisation des Vinylchlorids³⁾.

Auf dem Farbstoffgebiet beschäftigte sich Fierz vorwiegend mit Azofarbstoffen. Er veröffentlichte aber im allgemeinen nur Arbeiten von mehr theoretischem Interesse, vor allem solche über die Konstitution und über die Reaktionsfähigkeit der Azofarbstoffe. So wurden die O-Methyläther einiger p-Oxyazofarbstoffe des α -Naphthols und die N-Methylderivate der entsprechenden Naphtochinonhydrazone hergestellt und chemisch, färbend und spektroskopisch miteinander und mit dem unmethylierten Farbstoff verglichen⁴⁾. Die Resultate zeigen, dass die p-Oxyazofarbstoffe in neutraler oder saurer Lösung der chinoiden Form, in alkalischer Lösung aber weder der Azo- noch der Hydrazonform entsprechen, sondern einer Zwischenform, die der Mesomerie zwischen beiden Formen fähig ist. Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten wurde die Darstellung und die reduktive Spaltung der Benzol-azo-naphtholalkyläther untersucht⁵⁾. Beim Versuch, zu ähnlichen Untersuchungen in der o-Oxyazoreihe 1,2-Naphtochinon mit asymm. Alkylphenylhydrazinen zu kondensieren, wurde merkwürdigerweise die Alkylgruppe abgespalten, während Arylphenylhydrazine die erwarteten Hydrazone liefern⁶⁾. Weiter wurde das noch unbekannte 2,3-Benzolazonaphthol dargestellt, bei dem eine chinoiden Form wohl unmöglich ist. In der Tat verhält sich der orangegelbe Farbstoff ganz verschieden von den roten 1,2- und 1,4-Isomeren. Sein Spektrum ist demjenigen des 2-Benzolazonaphthalins äusserst ähnlich; die Hydroxylgruppe wirkt also in diesem Fall nicht als Auxochrom⁷⁾. Weitere Untersuchungen betreffen die Unbeständigkeit gewisser Azofarbstoffe. Es wurde festgestellt, dass z.B. im Monoazofarbstoff aus Anilin-2,5-disulfosäure und 1-Amino-2-naphtholmethyläther die Amino-Gruppe schon in neutraler Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur glatt durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird, während der entsprechende Farbstoff ohne OCH₃-Gruppe völlig beständig ist. Auch die aus dem methoxylierten Monoazofarbstoff erhältlichen Disazofarbstoffe spalten leicht die Endkomponente ab. Der Einfluss verschiede-

¹⁾ Fierz, *Angew. Ch.* **38**, 6 (1925).

²⁾ Bühler & Fierz, *Helv.* **26**, 2123 (1943).

³⁾ Fierz & Zollinger, *Helv.* **28**, 455, 1125, 1197 (1945).

⁴⁾ Fierz, Blangey & Streiff, *Helv.* **29**, 1718 (1946); Müller, Blangey & Fierz, *Helv.* **35**, 2579 (1952).

⁵⁾ Müller, Blangey & Fierz, *Helv.* **35**, 2574 (1952).

⁶⁾ Fierz, Blangey & Kaul, *Helv.* **29**, 1765 (1946).

⁷⁾ Fierz, Blangey & Merian, *Helv.* **34**, 846 (1951).

ner Substituenten bei dieser Reaktion wurde untersucht¹⁾. Im Zusammenhang mit der Untersuchung von Handelsfarbstoffen der Hansa-gelb-Gruppe wurden zahlreiche Acetessigsäurearylide dargestellt und zum Aufbau von Azofarbstoffen benützt, die dann zu Pyrazinderivaten reduziert wurden²⁾. Andererseits wurde die Reaktionsfähigkeit des Cyanurchlorids gegen Wasser, Alkohole, Phenole, Amine und insbesondere gegen Aminoazofarbstoffe und Aminoanthrachinonderivate untersucht und die Zusammensetzung zahlreicher Handelsfarbstoffe dieser Reihe festgestellt³⁾.

Weitgehendes Interesse brachte Fierz auch den Schwefelfarbstoffen entgegen. Es gelang ihm, eine Reihe dieser Farbstoffe, die sich nicht umkristallisieren lassen und deshalb bis dahin nie in reiner Form erhalten worden waren, durch systematische und gründliche Extraktion mit mehreren Lösungsmitteln analysenrein zu erhalten und ihre Zusammensetzung festzustellen. Bei blauen und grünen Schwefelfarbstoffen (Pyrogenindigo, Hydronblau R, Immedialreinblau, Pyrogen-grün) bestätigte er die Konstitution als Thiazinderivate, in denen mehrere Thiazinmolekel durch schwefelhaltige Brücken verbunden sind. Letztere müssen aber nach dem Resultat der Analysen mindestens zum Teil Sulfoxyd- und Disulfoxyd- statt, wie bis dahin angenommen, Sulfid- und Disulfidgruppen sein. Die Konstitution konnte in verschiedenen Fällen durch Synthese nach der *Herz'schen* Methode bestätigt werden⁴⁾⁵⁾. Auch von verschiedenen vom Anthrachinon sich ableitenden Schwefelfarbstoffen (Cibanongelb R, Cibanonorange R, Algolgelb GCN, Indanthrengelb GF) konnte die Konstitution geklärt werden³⁾.

Auf dem Gebiete des Indigos interessierte sich Fierz vor allem für den antiken Purpur (6,6'-Dibromindigo) und den sehr ähnlichen, billiger herzustellenden 6,6'-Dichlorindigo, und er bedauerte immer wieder, dass die Industrie für diesen Farbstoff nicht mehr Interesse zeigte. Er beschäftigte sich auch mit den Naphthindigos und stellte zum erstenmal den grünblauen 2,3,2',3'-Naphthindigo und dessen grünfärbendes Tribromderivat her, das sehr lichtecht ist, aber wegen mangelnder Chlorechtheit kein praktisches Interesse fand⁶⁾. Versuche, den peri-Naphthindigo herzustellen, führten nicht zum Ziel, weil die 1,8-Naphtylglycincarbonsäure sich wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht in den Indigo überführen liess⁷⁾.

¹⁾ Fierz & Ischer, *Helv.* **21**, 664 (1938); Fierz & Dupont, *Helv.* **21**, 1367 (1938).

²⁾ Fierz & Ziegler, *Helv.* **11**, 776 (1928).

³⁾ Fierz & Matter, *J. Soc. Dyers & Colorists* **53**, 424 (1937).

⁴⁾ Fierz, *Naturwiss.* **20**, 945 (1932); Fierz & Bernasconi, *ibid.* **19**, 425 (1931); Bernasconi, *Helv.* **15**, 287 (1932).

⁵⁾ Fierz mit Bernasconi, Keller, Vannotti, Zürcher, Geering, Koch, *J. Soc. Dyers & Colorists* **51**, 50 (1935).

⁶⁾ Fierz & Tobler, *Helv.* **5**, 557 (1922).

⁷⁾ Fierz & Sallmann, *Helv.* **5**, 560 (1922).

Auch andere Farbstoffgruppen haben Fierz gelegentlich beschäftigt. So wies er nach, dass die sogenannte *Heumann'sche* Fuchsin-synthese (Kondensation von Dimethylanilin mit CCl_4 und AlCl_3) über das Ketochlorid führt. Bei diesem Anlass wurde festgestellt, dass aus Acetanilid mit CCl_4 und AlCl_3 sehr glatt 4,4'-Diacetamino-benzophenon entsteht, das leicht zum Diamino-benzophenon selbst verseift werden kann¹⁾. In diesem Zusammenhang schlug Fierz für das Fuchsin die Formulierung $[(\text{H}_2\text{N} \langle \rangle)_3 \equiv \text{C}] \text{Cl}$ eines Komplexsalzes im Sinne *Werner's* vor, die er in seinen Veröffentlichungen und Lehrbüchern allgemein für „chinoide“ Farbstoffe anwendete²⁾. Für die Isopurpursäure wurde die von *Borsche* vorgeschlagene Formel eines 1-Oxy-2-hydroxylamino-3,5-dicyan-4,6-dinitrobenzols bestätigt und gezeigt, dass durch Einwirkung von HNO_2 die Hydroxylaminogruppe in den Diazorest übergeführt wird unter gleichzeitiger Verseifung der in 3 stehenden Cyangruppe zu CONH_2 , wobei zum Teil noch die in 4 stehende Nitrogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird³⁾. Für die nach DRP. 253091 aus Chloranil mit Anilin und analogen Basen durch oxydative Kondensation erhältlichen roten Produkte wurde die Konstitution als Triphenyldioxazine nachgewiesen und eine neue Kondensationsmethode mit AlCl_3 in Pyridin entwickelt⁴⁾. Substitutionsprodukte des Triphthaloylbenzols und des durch dessen Reduktion entstehenden grünen Küpenfarbstoffs wurden teils durch nachträgliche Substitution, teils durch Kondensation von substituierten α -Naphtochinonen hergestellt⁵⁾.

Durch Verschmelzen von p-Toluidin mit Schwefel erhält man bekanntlich neben höheren Kondensationsprodukten hauptsächlich Dehydro-thio-p-toluidin. Dieses und seine Sulfosäure werden durch Hypochlorit zum entsprechenden Azokörper oxydiert. Die genauere Untersuchung dieser Reaktion durch Fierz mit *W. Brunner*⁶⁾ ergab, dass zuerst das Azoxyderivat entsteht, das durch mehr Hypochlorit zum Azokörper reduziert wird, wobei das Hypochlorit in Chlorat übergeht. Glatter verläuft diese Reduktion durch Na_2SO_3 oder Na_2S . Dass wirklich ein Azokörper und nicht etwa ein Azin vorliegt, folgt daraus, dass durch Reduktion mit Zinnchlorür das Dehydro-thiotoluidin zurückgebildet wird. Das Azoderivat des Dehydro-thio-p-toluidins gibt durch Sulfierung nicht das bekannte, durch Oxydation der Dehydro-thio-p-toluidin-sulfosäure entstehende Naphtamingelb NN, sondern ein Isomeres, in welchem die Sulfogruppe wahrscheinlich in o-Stellung zum N steht. Es ist noch erheblich lichtechter als Naphtamingelb und hat deshalb technische Bedeutung erlangt.

Aus Dimethylanilin und Schwefel erhält man das 2-Thio-3-methyl-2,3-dihydro-benzthiazol, das sich mit Hydrazin in das entspre-

¹⁾ *Fierz & Koechlin*, *Helv.* **1**, 218 (1918). ²⁾ *Fierz & Koechlin*, *Helv.* **1**, 210 (1918).

³⁾ *Fierz & Brüttsch*, *Helv.* **4**, 375 (1921).

⁴⁾ *Fierz, Brassel & Probst*, *Helv.* **22**, 1348 (1939).

⁵⁾ *Fierz, Blangey & v. Krannichfeldt*, *Helv.* **30**, 816 (1947). ⁶⁾ *Helv.* **27**, 1 (1944).

chende Hydrazon überführen lässt. Letzteres gibt durch Kondensation mit p-Nitrobenzaldehyd, alkalische Reduktion zum Azokörper und Sulfurierung einen dem Naphthamingelb ähnlichen, aber weniger lichtechten, substantiven Farbstoff¹⁾.

Eine eingehende Untersuchung betrifft die Zusammensetzung des Türkischrots. Es wurde festgestellt, dass der fertige Farblack auf 4 Mol. Alizarin 2 Atome Al, 3 Atome Ca und 5 Mol. Kristallwasser enthält. Der Lack lässt sich aus wasserhaltigem Pyridin umkristallisieren und enthält dann noch 2 Mol. Pyridin und 7 (statt 5) Mol. Wasser. Das beim Färben verwendete Türkischrotöl ist im Lack nicht enthalten²⁾.

Fierz interessierte sich nicht nur für Textilfarbstoffe, sondern auch sehr lebhaft für Malerfarben. Es gelang ihm hier die Herstellung einiger Metallsalze, z.B. Cobaltborat und Nickelborat, die bei solcher Verwendung sehr schöne, lebhaft Nuancen mit hervorragenden Echtheitseigenschaften verbinden³⁾.

Ausser dem Farbstoffgebiet beschäftigte sich Fierz auch mit den Textilfasern, insbesondere mit den Kunstfasern aus Cellulose (Viscose und Acetylcellulose), deren mikroskopische Untersuchung ihn besonders interessierte⁴⁾. Eine Reihe von Arbeiten betreffen auch das Gebiet der Sprengstoffe⁵⁾.

Besonderes Interesse brachte Fierz auch biochemischen Fragen entgegen. In Zusammenarbeit mit *Jadassohn* führte er eine grosse Zahl von Untersuchungen auf diesem Gebiete durch. Ein Teil dieser Arbeiten ist rein biologischer Natur, so die Versuche über die Wirkung von Sexualhormonen auf die Zitze und die Brustwarze des Meerschweinchens⁶⁾ und die Untersuchung der Sexualhormone mit dem Nipple-Test⁷⁾. Andere aber betreffen die biologische Wirkung von chemisch definierten Substanzen und den Zusammenhang zwischen dieser Wirkung und der chemischen Konstitution der angewandten Produkte. Dahin gehören die zahlreichen Untersuchungen über die anaphylaktische Wirkung derartiger Substanzen, insbesondere auch von Azofarbstoffen⁸⁾, ferner über die Hemmung der durch Histamin bewirkten Kontraktion und der anaphylaktischen Reaktion durch Iminokörper⁹⁾. Für derartige Versuche musste ein grosser Teil der benützten Produkte erst hergestellt werden¹⁰⁾.

¹⁾ *Baker & Fierz*, *Helv.* **33**, 2011 (1950).

²⁾ *Fierz & Rutishauser*, *Helv.* **23**, 1298 (1940).

³⁾ *Vgl. Chim.* **4**, 195 (1950).

⁴⁾ *Naturwiss.* **17**, 703 (1929); *Helv.* **13**, 47 (1930).

⁵⁾ *Vgl. z.B. Fierz & Fehrlin*, *Helv.* **32**, 349 (1949).

⁶⁾ *Nature (London)* **141**, 974 (1938); *Helv.* **23**, 569 (1940); **27**, 1161 (1944); *Schweiz. med. Wochenschrift* **73**, 1301 (1943); *Vierteljahrsschrift d. Naturf. Ges. Zürich* **88**, Beiheft.

⁷⁾ *Schweiz. med. Wochenschrift* **68**, 1056 (1938); *Helv.* **25**, 3 (1942).

⁸⁾ *Nature* **141**, 517 (1938); *J. exper. Medizin* **65**, 339 (1937); *Helv.* **20**, 16, 352, 1059 (1937); **21**, 280, 293 (1938); **22**, 3, 1456 (1939); **24**, Sondernr. 5 E (1941); **25**, 1125 (1942).

⁹⁾ *Schweiz. med. Wochenschrift* **73**, 122 (1943); *Helv.* **27**, 1384 (1944).

¹⁰⁾ *Vgl. z.B. Helv.* **22**, 82, 579 (1939).

Wir verdanken Fierz auch eine Reihe wertvoller Bücher über verschiedene Gebiete der Chemie. Das erste Werk, das er 1917 herausgab und das inzwischen zusammen mit *L. Blangey* sehr erweitert und auch in fremde Sprachen übersetzt wurde, ist „Grundlegende Operationen der Farbenchemie“. Es ist eines der markantesten Standardwerke der Zwischenprodukt- und Farbenchemie und enthält auch eine reiche Fülle von Angaben und Hinweisen, die für die technische Herstellung von grundlegender Bedeutung sind.

Es reizte Professor Fierz, an Hand der Patent-Literatur immer die neueste Entwicklung von Forschung und Technik mit zu verfolgen. So ist auch der Umstand zu verstehen, dass er unter Mitarbeit von Dr. *Schwyzer* in den Jahren 1921–1938 die Bände 14–25 von *Friedländer's* „Fortschritte der Teerfarbenindustrie“ herausgab und diese verantwortungsvolle Aufgabe in geschicktester Weise löste. Ein grösseres Werk über „Künstliche organische Farbstoffe“ (1926) mit Ergänzungswerk (1935) und ein „Abriss der chemischen Technologie der Textilfasern“ (mit *E. Merian*, 1948) sind weitere zu erwähnende Leistungen. Ganz besonderes Interesse fand aber sein 1952 in zweiter Auflage erschienenes Werk „Die Entwicklungsgeschichte der Chemie“, in welchem die Entwicklung der Chemie während der Jahrhunderte auf Grund des grossen Allgemeinwissens des Autors sehr lebendig und klar herausgearbeitet und dargestellt ist.

Professor Fierz war ein Lehrer mit grosser Begabung in der Heranbildung des chemischen Nachwuchses. Er war aber auch ein bedeutender Forscher auf dem Gebiet der technischen Chemie, der in glücklicher Kombination von streng wissenschaftlicher Erkenntnis mit praktischem Sinn erstaunlich viel geleistet hat. Wissenschaft und Technik bleiben ihm dankbar.

A. Guyer und L. Blangey.

53. Dérivés de l'aldéhyde nitro-4-salicylique.

1^{re} communication: la nitro-6-coumarone

par P. Rumpf et Ch. Gansser.

(20 II 52)

Le but de nos recherches est la préparation de l'amino-6-coumarone (qui, à notre connaissance, n'a jamais été décrite), en vue de l'étude de l'activité tuberculostatique qu'elle paraît susceptible de présenter, à cause de ses analogies de structure avec l'amino-5-coumarone obtenue par *Erlenmeyer & Grubenmann*¹⁾ et avec les deux dérivés *para*-aminés bien connus, le PAS (acide p-aminosalicylique)

¹⁾ *H. Erlenmeyer & W. Grubenmann, Helv. 31, 75 (1948).*