

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.

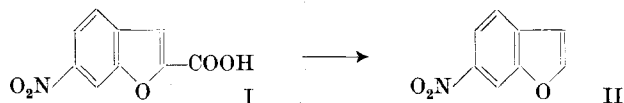
(20 II 52)

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).*

et le Conteben ou TBI (thiosemicarbazone de l'aldéhyde p-acétyl-amino-benzoïque).

Nous avons obtenu l'acide nitro-6-coumarilique (I) en condensant l'aldéhyde nitro-4-salicylique¹⁾ 2) avec le bromomalonate d'éthyle, selon la méthode générale mise au point par Tanaka³⁾. Par décarboxylation dans la quinoléine en présence de poudre de cuivre⁴⁾, cet acide a donné la nitro-6-coumarone (II), que nous envisageons de réduire en amine:



Les résultats des essais biologiques seront publiés plus tard.

1° *Acide nitro-6-coumarilique (I)*. 4,2 g d'aldéhyde nitro-4-salicylique, 6,2 g de bromomalonate d'éthyle⁵⁾ et 3 g de carbonate de potassium anhydre ont été dissous dans 12,3 cm³ de butanone et chauffés 5 h. à reflux au bain marie. Après distillation de la majeure partie du solvant, le résidu a été mélangé avec de l'eau, acidifié par de l'acide sulfurique dilué et extrait avec de l'éther qui a été chassé; puis il a été redissous dans de la potasse alcoolique (2,5 g potasse dans 24,6 cm³ éthanol), chauffé 1 h. à reflux, concentré à un faible volume, redissous enfin dans un peu d'eau qui a été acidifiée par de l'acide sulfurique dilué. L'acide nitro-6-coumarilique (I) a précipité à l'état de poudre jaune: 2,7 g (rdt.: 52%), F. (déc.) 246—247° (tube capillaire; non corrigé).

2° *Nitro-6-coumarone (II)*. 1,8 cm³ de quinoléine et 0,18 g de cuivre en poudre ont été chauffés au bain d'huile (thermomètre dans la quinoléine). Pendant 13 min. 0,6 g d'acide nitro-6-coumarilique (I) ont été ajoutés et le tout a été chauffé encore 15 min. entre 190—220°. La solution chaude a été introduite en agitant dans 30 cm³ d'acide chlorhydrique 2-n. Le précipité brun foncé a été essoré, lavé à l'acide chlorhydrique 2-n. et ensuite à l'eau. Le résidu sec a été sublimé sous 10 Torr à 150—190°. Pour enlever les dernières traces de quinoléine, les aiguilles jaunâtres, ainsi obtenues, ont été traitées encore une fois par de l'acide chlorhydrique dilué et de l'eau froide. Le produit a été sublimé une seconde fois et a donné 0,47 g d'aiguilles jaune pâle (rdt.: 60%), F. 109—110° (tube capillaire; non corrigé). Séchage pendant 1 h. sous 0,1 Torr en présence de potasse en pastilles et de paraffine.

4,105 mg subst. ont donné 8,812 mg CO₂ et 1,231 mg H₂O

8,60 mg subst. ont donné 0,660 cm³ N₂ (22°; 746 Torr)

C₈H₅O₃N Calculé C 58,90 H 3,09 N 8,59%

(163,128) Trouvé „ 58,56 „ 3,35 „ 8,54%

Les microanalyses ont été effectuées au Laboratoire municipal de Paris (direction H. Moureu).

SUMMARY.

The synthesis of 6-nitrocoumarone via 6-nitrocoumarilic acid has been described.

Bellevue (Seine et Oise, France), Centre National de la Recherche Scientifique,
Centre d'Etudes et de Recherches de Chimie Organique Appliquée.

¹⁾ E. M. Bavin, R. J. Rees, J. M. Robson, M. Seiler, D. E. Seymour & D. Suddaby, J. Pharm. and Pharmac. **2**, 764 (1950).

²⁾ D. Libermann, A. Desnoës & L. Hengl, C. r. **232**, 2027 (1951).

³⁾ S. Tanaka, Am. Soc. **73**, 872 (1951).

⁴⁾ H. Erlenmeyer & W. Grubenmann, Helv. **31**, 75 (1948).

⁵⁾ Organ. Synth. **7**, 34 (1927).