

Die wissenschaftlichen Arbeiten von Henri de Diesbach

In den nachfolgenden Zeilen wird über die Arbeiten von HENRI DE DIESBACH aus den Jahren seiner akademischen Lehrtätigkeit an der Universität Fribourg zusammenfassend referiert. Dieser Überblick erhebt weder Anspruch auf eine vollständige Zitierung aller erarbeiteten Resultate noch auf eine kritische Würdigung des gesamten wissenschaftlichen Werkes von Henri de Diesbach.

Die Arbeiten von Henri de Diesbach zeugen von seinem Ideenreichtum und der Originalität, der Klarheit und Folgerichtigkeit seines Denkens. Bei einem näheren Studium seiner Untersuchungen fällt vor allem die Geduld und Zähigkeit auf, mit welcher er komplizierte Probleme mit einer recht beschränkten Anzahl von Mitarbeitern und primitiven Mitteln zu lösen wußte. Ein schönes Beispiel für dieses unermüdliche Ausharren bildet sein nahezu zwanzig Jahre dauerndes Ringen um die Strukturformel der gelben Benzoylierungsprodukte des Indigos.

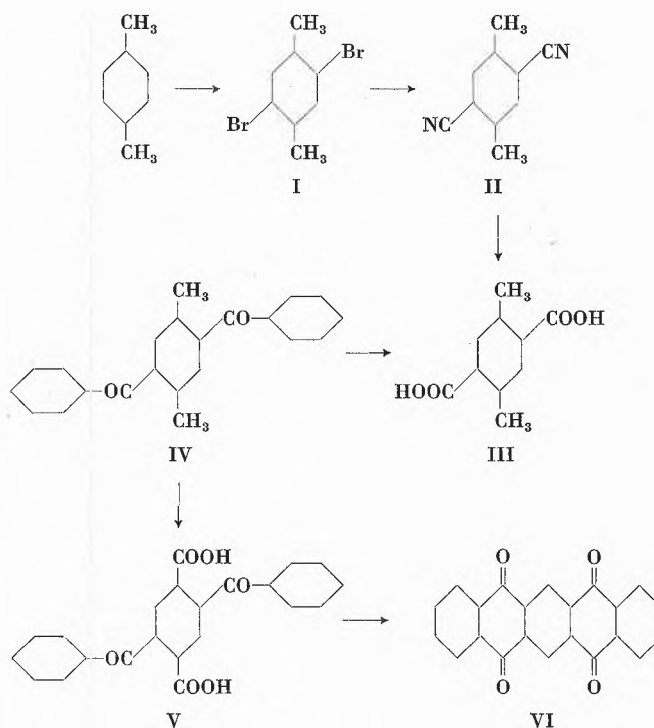
Die Probleme, welche Henri de Diesbach experimentell in Angriff genommen hat, stammen fast ausnahmslos aus dem Gebiet der Farbenchemie. Seine Veröffentlichungen sind aber heute nicht nur für den Fachkollegen, sondern für jeden synthetisch arbeitenden Chemiker ein Quell reicher Anregungen. Die Arbeiten lassen sich folgendermaßen gliedern:

1. Beiträge zur Chemie des Pentacendichinons.
2. Arbeiten über Aminomethyl-hydroxy-anthrachinone.
3. Konstitutionsaufklärung der gelben Benzoylierungsprodukte des Indigos.
4. Arbeiten auf verschiedenen anderen Gebieten der Farbstoffchemie.

1. Beiträge zur Chemie des Pentacendichinons

Henri de Diesbach arbeitete in den Forschungslaboratorien der Badischen Anilin- und Sodafabrik intensiv und erfolgreich über anthrachinoide Küpenfarbstoffe. Trotzdem er im Jahre 1920 auf den Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Universität Fribourg berufen wurde, beschäftigte er sich schon in den ersten Jahren seiner Lehrtätigkeit im Laboratorium mit der Chemie organischer Verbindungen. Neben dem ihm wohlvertrauten Anthracen-9,10-chinon faszinierte ihn vor allem das modernere Pentacendichinon VI. Für diese einige Jahre vorher von PHILIPPI¹ über eine Kondensationsreaktion von Pyromellitsäure mit Benzol hergestellte gelbe Verbindung suchte er einen neuen Syntheseweg, welcher größere Variationsmöglichkeiten und die Dar-

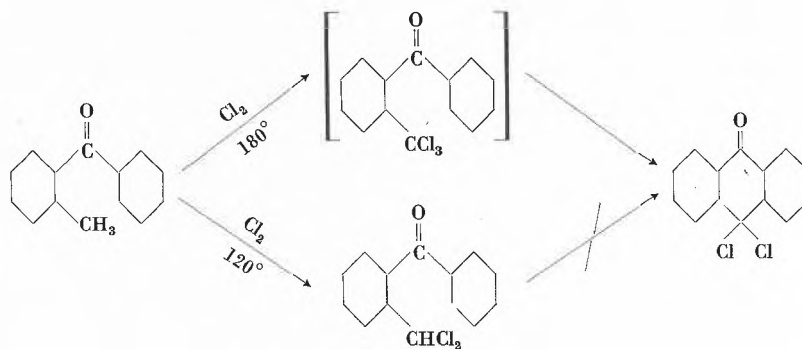
stellung einheitlicher isomerenfreier Derivate erlaubte. In seiner ersten Arbeit in den *Helv. Chim. Acta* (1)² beschreibt Henri de Diesbach einen solchen Syntheseweg, welcher mit M. BETSCHART (42), W. PERRIG (43) und K. STREBEL (48) ausgearbeitet wurde. Bei diesem neuen Herstellungsverfahren für Pentacendichinone werden Dibrom-xylole (I) – durch Übertragung einer in der Anthrachinonreihe bekannten Umsetzung³ – in Dicyano-xylole (II) übergeführt, eine Reaktion, welche H. de Diesbach einige Jahre später zu der Entdeckung der Phthalocyanine führen wird. Das Dinitril wurde dann über die Dicarbonsäure III, Dibenzoylxylyl IV und die Dibenzoyl-dicarbonsäure V in lineares Diphthaloylbenzol VI verwandelt.



Eine interessante Variante dieser Synthese bearbeitete de Diesbach mit K. STREBEL (7, 48) und P. DOBBELMANN (16, 63). Da die Oxydation des Xylolderivates IV zu der Terephthalsäure V bei Gegenwart oxydationsempfindlicher Substituenten nicht durchgeführt werden kann, wurde der halogenierende Ringschluß der *o*-Methyl-benzophenone:

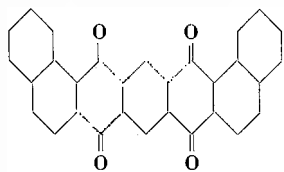
² Die Zahlen in Klammern verweisen auf die Zusammenstellung der de Diesbachschen Arbeiten am Ende dieses Aufsatzes.

³ DRP 271 790 vom 18. Februar 1913 (Höchst): Darstellung von α -Cyan – aus α -Chlor-anthrachinonen durch Erhitzen mit Kupfer(I) cyanid in Pyridin.

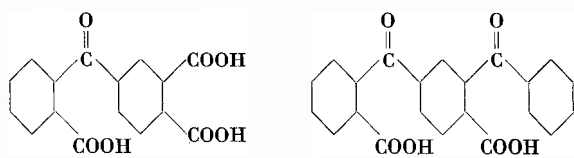


welcher zu den leicht verseifbaren Dihalogenanthronen führt, näher untersucht.

In diesem Zusammenhang wurde auch abgeklärt, daß die Reaktion über die Trichlormethylstufe verläuft, da das isolierte Dichlormethyl-benzophenon keinen Anthronringschluß eingeht. Die Darstellung von *o*-substituierten Mono-, Di- und Trihalogenmethylbenzolen führte zu interessanten Untersuchungen über Pyromellitide und verwandte Verbindungen [G. ZURBRIGGEN (8, 50)], die Halogenide der Pyromellitsäure [M. GUHL (9, 55)], Dialdehydo-dicarbonsäuren [H. RIAT (26, 80)] und Anthraflavone [P. DOBBELMANN (16, 63), S. G. QUINZÁ (19, 65)]. H. de Diesbach (2) fand mit V. SCHMIDT (46) und E. DECKER auch ein sehr einfaches Verfahren zur Herstellung von Pyromellitsäure aus einer Mischung der isomeren Xylole (Rohxylole). Mit der nun in großen Mengen zugänglichen Pyromellitsäure wurden interessante neue Derivate des Pentacendichinons, wie z. B. das angulare Dibenzpentacendichinon VII von V. SCHMIDT (6), dargestellt.



VII

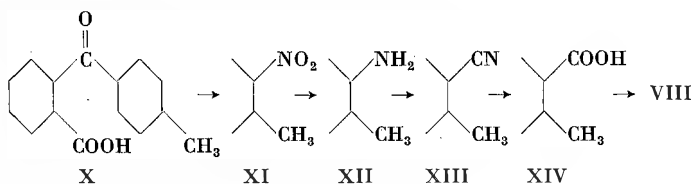


VIII

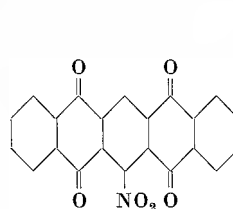
IX

Ein weiterer Weg in die Pentacendichinonreihe, welcher über die Tricarbonsäure VIII und die Dicarbonsäure IX führt, wurde zusammen mit L. CHARDONNENS (3, 45) untersucht. Da für diese Synthese das schwererhältliche, reine *o*-Xylole notwendig ist, wurde mit P. BULLIARD (5, 44) ein viertes Verfahren ausgearbeitet. Hier wird die Tricarbonsäure VIII ausgehend von dem Kondensations-

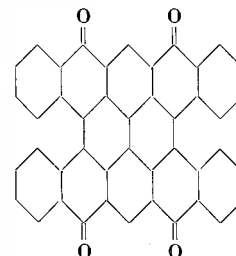
produkt aus Phthalsäureanhydrid und Toluol (X) über die Zwischenstufen XI bis XIV erhalten.



Von den vielen neuen Pentacendichinonderivaten sei noch das mit L. CHARDONNENS (4) hergestellte, sehr schwerlösliche Nitropentacendichinon XV erwähnt. Ausgehend von dieser Verbindung, wurde mit T. JANZEN (12, 57) das interessante Tetrabenzoylenpyren XVI dargestellt.

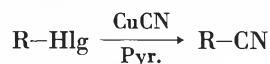


XV



XVI

Schon im Jahre 1924 haben de Diesbach und BULLIARD (44) bei der Umsetzung von Halogenaromaten mit Kupfer(I)cyanid in Pyridin die Bildung von Nebenprodukten («produits secondaires consistant en complexes de nitriles, pyridine et cuivre...») beobachtet, welche sie damals aber nicht weiter bearbeitet haben. Eine systematische Untersuchung des Einflusses der Natur und der Stellung des Halogenatoms auf den Reaktionsverlauf

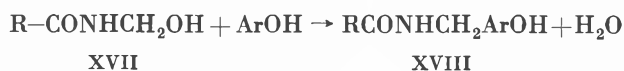


wurde dann mit E. VON DER WEID (10, 53) durchgeführt. Diese berühmt gewordene Arbeit führte bei der Übertragung der Reaktion auf *o*-Dibrombenzole und 1,2-Dibromnaphthaline zu der Isolierung außerordentlich stabiler, blauer Kupferkomplexe, welche später⁴ als Kupferphthalocyanine erkannt wurden.

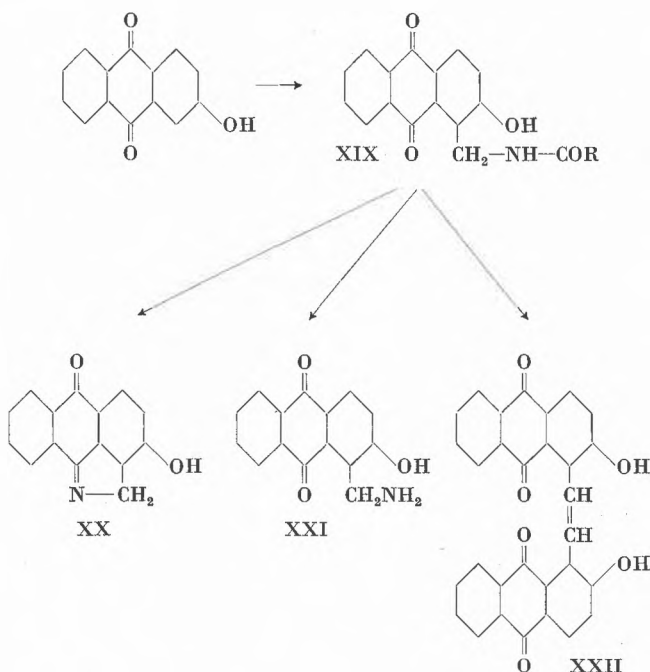
⁴ Vgl. die Arbeit von Dr. G. BOOTH. S. 201

2. Arbeiten über Aminomethyl-hydroxy-anthrachinone

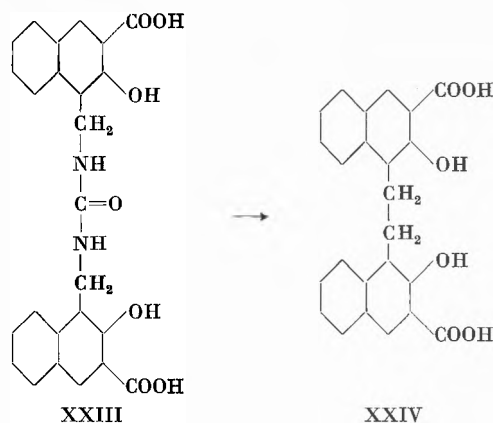
Die aus Formaldehyd und Säureamiden herstellbaren Methylolverbindungen XVII haben die interessante Eigenschaft, mit Phenolen unter Wasserabspaltung und Bildung von Acylaminomethylderivaten XVIII weiter zu reagieren.



De Diesbach hat diese Reaktionsweise, welche ursprünglich von seinem Doktorvater A. EINHORN (München) stammt, auf Hydroxyanthrachinone übertragen und diesem Problem eine größere Zahl von Arbeiten gewidmet. Mit P. GUBSER (11, 52), H. LEMPEN (13, 59) und R. DE LANDERSET (11, 56) stellte er nicht nur Acylaminomethylderivate XIX der Hydroxy-anthrachinone dar, sondern konnte diese in neuartige Isopyrrol-anthrone XX, Aminomethylantrachinone XXI und Dianthra-chinonyl-äthylene XXII überführen.



Zu außerordentlich interessanten Verbindungen mit unerwarteten chemischen Eigenschaften führten auch die Umsetzungen von Hydroxyverbindungen mit Dimethylolharnstoff [O. WANGER (15, 60) und A. STOCKALPER (15, 61) : vgl. auch H. SPOORENBERG (62)]. So geht z. B. das Einwirkungsprodukt (XXIII) von Dimethylolharnstoff auf 2-Hydroxy-naphthalin-3-carbonsäure bei der Verseifung unter Stickstoffaustritt in ein Diaryl-äthanderivat (XXIV) über.



Später zeigte de Diesbach (23), daß auch hydroxyfreie Verbindungen, wie Methylbrenzophenone und Methylbenzoesäuren, die Einhornsche Reaktion eingehen. [E. GIOVANNINI (70), H. WALKER (54)]

3. Konstitutionsaufklärung der gelben Benzoylierungsprodukte des Indigos

Die Arbeiten über die Konstitutionsaufklärung der Benzoylierungsprodukte des Indigos nehmen im wissenschaftlichen Werk von Henri de Diesbach einen breiten Raum ein. Von 1933 an ist der überwiegende Teil seiner Publikationen diesem komplexen und komplizierten Problem gewidmet.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Indigo können, je nach den angewandten Bedingungen, vier verschiedene Reaktionsprodukte erhalten werden: Indigogelb 3G (CIBA), Dessoulavys Körper, Gelb R (Höchst), und Gelb U (Höchst).

Indigogelb 3G wurde im Jahre 1913 von G. ENCI⁵ entdeckt. Der Farbstoff hat die Bruttoformel $\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ und besitzt die Eigenschaften eines Küpenfarbstoffes (violette Küpe). Er bildet sich leicht beim Erhitzen von Indigo in Nitrobenzol bei Gegenwart von Benzoylchlorid und Kupferpulver⁶.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Indigo ohne Lösungsmittel führt über N,N-Dibenzoylindigo zu einer Verbindung mit der Bruttoformel $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_3$, welche nach ihrem Entdecker «Dessoulavys Körper»⁷ genannt wird.

Wird Indigo bei Gegenwart von Zinkchlorid mit Benzoylchlorid umgesetzt, so entsteht ein unverküpbares Produkt mit der Bruttoformel $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (Gelb R, Höchst)⁸. Beim Erhitzen dieser Verbindung in konz. Schwefelsäure auf 100° erhält man unter Abspaltung von Benzoesäure einen gelben Küpenfarbstoff mit der Bruttoformel $\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (Gelb U, Höchst)⁹.

⁵ DRP 249 145, *Z. angew. Chem.* 27 (1914) 144.

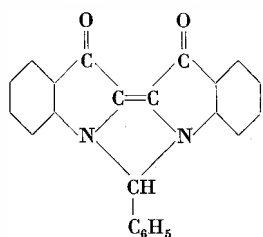
⁶ DRP 259 145.

⁷ DESSOULAVY, Thèse, Neuchâtel 1909.

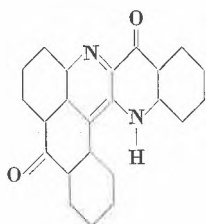
⁸ DRP 279 196.

⁹ DRP 247 154.

Sowohl ENGI⁵ als auch TH.POSNER¹⁰ und E.HOPE¹¹ schlugen Konstitutionsformeln für die benzylierten Indigoderivate vor.

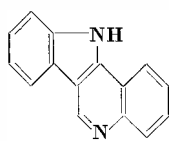


Engis Formel für Indigogelb 3G

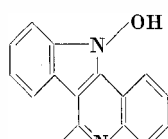


Posners Formel für Indigogelb 3G

Hier griff de Diesbach mit seinen Schülern dieses interessante Problem auf und unterwarf Indigogelb 3G einer Alkalischemelze bei 300°. Als Spaltprodukte konnte er Phthalsäure, ein Chinindolin (XXV) und ein Dihydroxy-chinindolin (XXVI) isolieren.

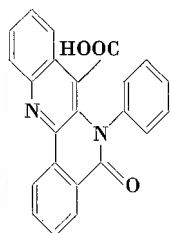


XXV

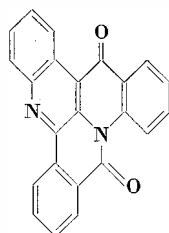


XXVI

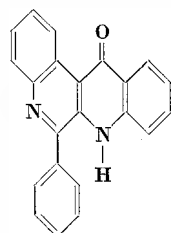
Diese Chinindoline, deren Struktur durch Synthesen gesichert wurde, ergaben den ersten Hinweis auf die wirkliche Konstitution von Indigogelb 3G. Meisterhaft angelegte Untersuchungen, an denen maßgeblich H.LEMPEN (18, 59), DE BIE (20, 67), F.RUBLI (20, 66), J.BOSMAN (68), TH.DOBBELMANN (21, 71), C.TADDEI (24, 75) und F.FAVRE (83) beteiligt waren, führten vorerst zu der Vermutung, daß Indigogelb 3G die Formel XXVII zugeordnet werden kann.



XXIX



XXVII



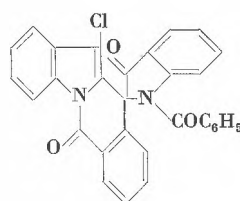
XXVIII

Diese Vermutung schien um so berechtigter, als de Diesbach mit E.MOSER (22, 73) zeigen konnte, daß sich die Verbindung XXVIII in der Alkalischemelze bei 400° auch zu dem Dihydroxychinindolin XXVI abbauen läßt.

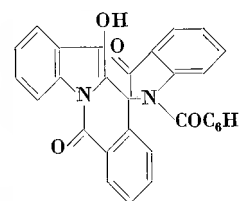
¹⁰ Chem. Ber. 59 (1926) 1827.
¹¹ J. Chem. Soc. 1932, 2783.

Als aber die Verbindung XXVII durch Ringschluß aus der Carbonsäure XXIX aufgebaut werden konnte [O.KLEMENT (25, 79)], erwies sich diese mit Indigogelb 3G als nicht identisch. In einer Arbeit mit A.MISEREZ (33, 92) wurde auch die dem POSNERSchen Vorschlag entsprechende Verbindung aufgebaut. Auch hier zeigte sich keine Identität mit Indigogelb 3G.

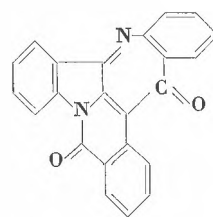
Die mit einer bewundernswerten Geduld durchgeführten weiteren Untersuchungen von de Diesbach und seinen Schülern führten schließlich zu der Erkenntnis, daß den vier Benzylierungsprodukten des Indigos folgende Strukturen zugeordnet werden müssen:



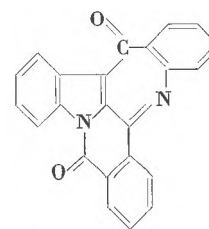
Dessoulavys Körper



Gelb R (Höchst)



Gelb U (Höchst)



Gelb 3G (CIBA)

An den zum Teil außerordentlich schwierigen synthetischen Arbeiten waren besonders G.REY-BELLETT (27, 81), KIANG TAO-SHING (31, 82), H.KRAMER (30, 85), F.X.WIEDERKEHR (31, 86), CH.FÄSSLER (29, 87), G.CAVIN (34, 88), J.AESCHBACH (28, 84), A.SCHÜRCH (34, 93), J.GROSS (37, 96), W.TSCHANNEN (37, 99), M.DENERVAUD (100), E.HEPPNER (36, 89), M.FROSSARD (40, 102), Y.SIEGWART (32, 95), J.FARQUET (35, 90), M.CAPPONI (35, 97), A.PUGIN (38, 94) und W.NOWACZYNSKI (38, 103) beteiligt.

Die von de Diesbach vorgeschlagene Konstitution für Indigogelb 3G wurde durch eine Untersuchung von R.S.STAUNTON und A.TOPHAM¹² bestätigt.

4. Arbeiten auf verschiedenen anderen Gebieten der Farbstoffchemie

Eine Untersuchung mit F.STEINER (91) behandelt die Chemie des 1,3,5-Triphenylbenzols. Hier werden interessante Polynitro- und Polyaminoderivate beschrieben, welche auf ihre Eignung als Farbstoffzwischenprodukte untersucht wurden.

¹² J. Chem. Soc. 1953, 1889.

Einen Beitrag zu dem Problem «Konstitution und Substantivität bei Azofarbstoffen» liefern die Arbeiten mit A. MARIETTA (78) und M. SOLERO (77). H. de Diesbach nahm auch das komplizierte Problem der Konstitutionsaufklärung von Schwefelfarbstoffen in Angriff. Wertvolle Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden mit P. RHYNER (39, 101) und A. CAVEGN (39, 108) durchgeführt.

In der Anthrachinonreihe wurde mit H. BENZ (17, 64) die Acylierung von Anthracen mit Anthrachinon-2-carbonsäurechloriden untersucht, wobei eindeutig eine

Substitution in 2- und 9-Stellung nachgewiesen werden konnte. Mit M. DOBROVIC (104) bearbeitete de Diesbach die Nitro-anthrimide und Nitro-anthrimid-carbazole.

Drei Arbeiten aus den Jahren 1954 bis 1957 beschäftigten sich mit Acylthioharnstoffen. Mit R. SCHNEITER (110) zusammen wurde eine neue Darstellungsmethode für 1,3,5-Thiadiazine gefunden. Die Bildungsweise von Thiadiazinen aus Isothiocyanaten und Aminen wurde dann von A. ARNOSTI (113) und H. FISCHER (114) näher untersucht.

W. Jenny und F. Favre

*Abhandlungen von Professor Henri de Diesbach und Dissertationen,
welche unter seiner Leitung entstanden sind*

1. H. DE DIESBACH, Les dibenzoylxylènes et les dinaphtanthracène-diquinones, *Helv. Chim. Acta* 6 (1923) 539.
2. H. DE DIESBACH, VICTOR SCHMIDT et EUGÈNE DECKER, Une préparation simple de l'acide pyromellithique, *Helv. Chim. Acta* 6 (1923) 548.
3. H. DE DIESBACH et LOUIS CHARDONNENS, Essai de synthèse de la dinaphtanthracène-diquinone, *Helv. Chim. Acta* 7 (1924) 609.
4. H. DE DIESBACH et LOUIS CHARDONNENS, Les dibenzoylxylènes et les dinaphtanthracène-diquinones II, *Helv. Chim. Acta* 7 (1924) 614.
5. H. DE DIESBACH et PAUL BULLIARD, Essais de synthèse de l'acide benzophénone-2,3',4'-tricarbone, *Helv. Chim. Acta* 7 (1924) 618.
6. H. DE DIESBACH et VICTOR SCHMIDT, Quelques dérivés de la dinaphtanthracène-diquinone et synthèse de la dinaphtaline-anthracène-diquinone, *Helv. Chim. Acta* 7 (1924) 644.
7. H. DE DIESBACH et KARL STREBEL, Les dibenzoylxylènes et les dinaphtanthracène-diquinones III, *Helv. Chim. Acta* 8 (1925) 556.
8. H. DE DIESBACH et GERMAN ZURBRIGGEN, Recherches sur les dérivés des acides cumidiniques et pyromellithique, *Helv. Chim. Acta* 8 (1925) 546.
9. H. DE DIESBACH et MARCEL GUHL, Recherches sur les dérivés des acides cumidiniques et pyromellithique II, *Helv. Chim. Acta* 10 (1927) 442.
10. H. DE DIESBACH et EDMOND VON DER WEID, Quelques sels complexes des *o*-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helv. Chim. Acta* 10 (1927) 886.
11. H. DE DIESBACH et PAUL GUBSER, Recherches sur les dérivés des aminométhoxy-anthraquinones et les dioxy-dianthraquinonyl-éthylènes I, *Helv. Chim. Acta* 11 (1928) 1098.
12. H. DE DIESBACH et TONNY JANZEN, Les dibenzoylxylènes et les dinaphtanthracène-diquinones IV, *Helv. Chim. Acta* 11 (1928) 724.
13. H. DE DIESBACH, PAUL GUBSER et HANS LEMPEN, Recherches sur les dérivés des aminométhoxy-anthraquinones et des dioxy-dianthraquinonyl-éthylènes II, *Helv. Chim. Acta* 13 (1930) 120.
14. H. DE DIESBACH, PAUL GUBSER et HENRI SPOORENBERG, Recherches sur les dérivés des aminométhoxy-anthraquinones et des dioxy-dianthraquinonyl-éthylènes III, *Helv. Chim. Acta* 13 (1930) 1265.
15. H. DE DIESBACH, OSKAR WANGER et ANDREAS VON STOCKALPER, Etude sur les condensations de la diméthylolurée avec les dérivés du benzène et du naphthalène, *Helv. Chim. Acta* 14 (1931) 355.
16. H. DE DIESBACH et PIERRE DOBBELMANN, Etude sur la chloruration des dérivés de l'*o*-méthyl-benzophénone, *Helv. Chim. Acta* 14 (1931) 369.
17. H. DE DIESBACH, HANS LEMPEN et HANS BENZ, Etude sur des dérivés cétoniques de l'antracène et de l'anthraquinone, *Helv. Chim. Acta* 15 (1932) 1241.
18. H. DE DIESBACH et HANS LEMPEN, Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo I, *Helv. Chim. Acta* 16 (1933) 148.
19. H. DE DIESBACH et SALVADOR GIL QUINZÁ, Sur quelques dérivés de l'antraflavone, *Helv. Chim. Acta* 17 (1934) 105.
20. H. DE DIESBACH, EDUARD DE BIE et FRITZ RUBLI, Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo II, *Helv. Chim. Acta* 17 (1934) 113.
21. H. DE DIESBACH et THÉODORE DOBBELMANN, Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo III, *Helv. Chim. Acta* 19 (1936) 1213.
22. H. DE DIESBACH et EDOUARD MOSER, Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo IV, *Helv. Chim. Acta* 20 (1937) 132.
23. H. DE DIESBACH, Recherches sur les dérivés ω -aminés de différentes cétones, *Helv. Chim. Acta* 23 (1940) 1232.
24. H. DE DIESBACH, OTTO JACOBI et CARLO TADDEI, Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo V, *Helv. Chim. Acta* 23 (1940) 469.
25. H. DE DIESBACH et OSCAR KLEMENT, Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo VI, *Helv. Chim. Acta* 24 (1941) 158.
26. H. DE DIESBACH et HENRI RIAT, Etude sur les acides 1,4-dialdéhydobenzène-2,5-dicarbonique et 1,3-dialdéhydobenzène-4,6-dicarbonique, *Helv. Chim. Acta* 24 (1941) 1306.
27. H. DE DIESBACH, GÉRALD REY-BELLET et KIANG TAO-SHING, Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo VII, *Helv. Chim. Acta* 26 (1943) 1869.
28. H. DE DIESBACH et JEAN AESCHBACH, Sur quelques dérivés de la phénanthridine, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 1392.
29. H. DE DIESBACH et CHARLES FÄSSLER, Indirubine et indileucine II, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 1387.
30. H. DE DIESBACH et HANS KRAMER, Sur quelques dérivés de la tétrahydroquinoléine, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 1399.
31. H. DE DIESBACH et FRANZ-XAVER WIEDERKEHR, Indirubine et indileucine, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 690.

32. H. DE DIESBACH, ERICH HEPPNER et YVES SIEGWART, Etude des dérivés benzoylés de l'indigo VIII, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 724.
33. H. DE DIESBACH et ALPHONSE MISEREZ, Synthèse de nouveaux dérivés anthroïques, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 673.
34. H. DE DIESBACH, ANTON SCHÜRCH et GEORGES CAVIN, Contribution à l'étude des hydroxy-4-phénylamino-3-quinoléines, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 716.
35. H. DE DIESBACH, MIRO CAPPONI et JEAN FARQUET, Etude des dérivés benzoylés de l'indigo IX, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 1214.
36. H. DE DIESBACH et ERICH HEPPNER, Essais comparatifs sur la série des indigoides, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 687.
37. H. DE DIESBACH, JEAN GROSS et WALTER TSCHANNEN, Sur quelques dérivés des phényl-hydroxyquinoléines, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 1050.
38. H. DE DIESBACH, ANDRÉ PUGIN, FRANÇOIS MORARD, WOJCIECH NOWACZINSKI et JOSEPH DESSIBOURG, Etude sur les cétones quinoléiques, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 2322.
39. H. DE DIESBACH, PAUL RHYNER et ALBERT CAVEGN, Contribution à l'étude des colorants du soufre, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 2037.
40. H. DE DIESBACH et MICHEL FROSSARD, Etude des dérivés benzoylés de l'indigo X, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 705.
41. HANS KÜHNIS und H. DE DIESBACH, Zur Kenntnis der Chinolylketone und ihrer Reduktionsprodukte, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 894.
42. MELCHIOR BETSCHART, Über eine neue Synthese von Dinaphthantracendichinon und dessen Derivaten, Thèse Fribourg, Prom. 1923.
43. WERNER PERRIC, Über Synthesen von linearem Dinaphthantracendichinon und seinen Derivaten aus substituierten Dibenzoylbenzolen, Thèse Fribourg, Prom. 1924.
44. PAUL BULLIARD, Contribution à l'étude de l'acide 2-3'-4'-benzophénone-tricarbonique et de quelques benzophénonnes halogénées, Thèse Fribourg, Prom. 1924.
45. LOUIS CHARDONNENS, Contribution à l'étude de la dinaphthantracène-diquinone et de ses dérivés, Thèse Fribourg, Prom. 1924.
46. VIKTOR SCHMIDT, Synthese der Pyromellithsäure und Beitrag zur Kenntnis substituiertes Dinaphthantracendichinone, Thèse Fribourg, Prom. 1924.
47. LEO HAUSER, Beitrag zur Kenntnis der Dibromphthalsäuren, Thèse Fribourg, Prom. 1924.
48. KARL STREBEL, Versuche über eine neue Synthese von Anthrachinonderivaten durch Einwirkung von Brom auf *o*-Tolylphenylketone und Dibenzoylxylole, Thèse Fribourg, Prom. 1924.
49. HERMANN KULL, Beitrag zur Kenntnis der Dibenzoylxylole und der Dinaphthantracendichinone, Thèse Fribourg, Prom. 1925.
50. GERMAN ZURBRIGGEN, Zur Kenntnis der Pyromellithsäure-Gruppe, Thèse Fribourg, Prom. 1925.
51. FELIX ABBONDIO, Contribution à l'étude des acides cumidiniques et pyromellithiques substitués, Thèse Fribourg, Prom. 1925.
52. PAUL GUBSER, Über Derivate der Aminomethyl-oxyanthrachinone, der Isopyrrol-anthrone und des 1,1'-(2,2'-Dioxy)-dianthrachinonyl-äthylens, Thèse Fribourg, Prom. 1927.
53. EDMOND VON DER WEID, Etude sur l'échange dans les combinaisons aromatiques de l'halogène par le cyanogène au moyen du cyanure cuivreux et de pyridine, Thèse Fribourg, Prom. 1927.
54. HANS WALKER, Über die Einwirkung von Methylolverbindungen auf Toluylsäuren, Thèse Fribourg, Prom. 1927.
55. MARCEL GUHL, Contribution à l'étude du groupe de l'acide pyromellithique, Thèse Fribourg, Prom. 1927.
56. RENÉ DE LANDERSET, Contribution à l'étude des dérivés des aminométhyl-oxy-anthraquinones, Thèse Fribourg, Prom. 1927.
57. ANTOINE JANZEN, Contribution à l'étude de la dinaphthantracène-diquinone et de ses dérivés, Thèse Fribourg, Prom. 1928.
58. FRANZ DECURTINS, Beitrag zur Kenntnis der Dibromphthalsäuren und von Derivaten des 2,3-Dibrom-anthrachinons, Thèse Fribourg, Prom. 1928.
59. HANS LEMPEN, Beitrag zur Kenntnis der Derivate des 1,1'-(2,2'-Dioxy)-dianthrachinonyl-äthylens, Thèse Fribourg, Prom. 1929.
60. OSKAR WANGER, Über Kondensation von Dimethylolharnstoff mit Benzolderivaten, Thèse Fribourg, Prom. 1929.
61. ANDREAS VON STOCKALPER, Über Kondensationsprodukte von Dimethylolharnstoff mit Naphtholen und Naphtholderivaten und ihre Umwandlung in Dinaphthyläthanderivate, Thèse Fribourg, Prom. 1930.
62. HENRI SPOORENBERG, Recherches sur les dérivés des aminométhyl-oxy-anthraquinones, Thèse Fribourg, Prom. 1930.
63. PIERRE DOBBELMANN, Etude sur la chloruration des dérivés de l'*o*-méthylbenzophénone, Thèse Fribourg, Prom. 1930.
64. HANS BENZ, Beitrag zur Kenntnis der Anthracyl-anthrachinonyl- und der Dianthrachinonyl-ketone, Thèse Fribourg, Prom. 1932.
65. SALVADOR GIL QUINZÁ, Über einige Derivate des Anthraflavons, Thèse Fribourg, Prom. 1933.
66. FRITZ RUBLI, Beitrag zur Benzoylierung des Indigos, Thèse Fribourg, Prom. 1934.
67. EDUARD DE BIE, Contribution à l'étude du Jaune d'Indigo 3G, Thèse Fribourg, Prom. 1934.
68. JOHAN BOSMAN, Über das 2,1; 5,4-Di-*o*-benzoylenpyrazin-1,2,3,4-tetrahydrid, Thèse Fribourg, Prom. 1935.
69. OTTO ERNST, Sur quelques dérivés du 2,2'-dianthraquinonyle et de la 2,2'-dianthraquinonyle-cétone, Thèse Fribourg, Prom. 1935.
70. EDGARDO GIOVANNINI, Über Kondensationsprodukte von Acetophenon-derivaten mit Methylolverbindungen, Thèse Fribourg, Prom. 1935.
71. THÉODORE DOBBELMANN, Contribution à l'étude de la benzoylation de l'indigo, Thèse Fribourg, Prom. 1936.
72. BRUNO BALDI, Etude sur quelques dérivés de l'acénaphène-quinone, de la fluorénone et de la xanthone, Thèse Fribourg, Prom. 1937.
73. EDUARD MOSER, Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Indigo Gelb 3G Ciba, Thèse Fribourg, Prom. 1937.
74. RAYMOND FRIDERICH, Etude sur quelques dérivés de la benzophénone, Thèse Fribourg, Prom. 1938.
75. CARLO TADDEI, Contribution à l'étude du corps Dessou-lavy, Thèse Fribourg, Prom. 1939.
76. MARIO POGGI, Etude sur quelques dérivés du benzanthrone, Thèse Fribourg, Prom. 1939.
77. MAURIZIO SOLERO, Etude sur quelques polyamines dérivant de la benzidine, Thèse Fribourg, Prom. 1939.
78. ALDO MARIETTA, Etude sur quelques polyamines, Thèse Fribourg, Prom. 1939.
79. OSCAR KLEMENT, Contribution à l'étude du jaune d'indigo 3G Ciba, Thèse Fribourg, Prom. 1940.
80. HENRI RIAT, Etude sur les acides 1,4-dialdéhydo-benzène-2,5-dicarbonique et 1,3-dialdéhydo-benzène-4,6-dicarbonique, Thèse Fribourg, Prom. 1941.
81. GÉRALD REY-BELLETT, Contribution à l'étude du jaune Höchst R, Thèse Fribourg, Prom. 1941.
82. KIANG TAO-SHING, Beitrag zur Kenntnis des Höchstergelbs R, Thèse Fribourg, Prom. 1941.
83. FRANÇOIS FAVRE, Contribution à l'étude du jaune d'indigo 3G Ciba, Thèse Fribourg, Prom. 1943.

84. JEAN AESCHBACH, Beitrag zur Kenntnis des Phenanthridins, Thèse Fribourg, Prom. 1943.
85. HANS KBAMER, Vergleichende Versuche zwischen Chromanonen und Tetrahydrochinolin-Derivaten, Thèse Fribourg, Prom. 1944.
86. FRANZ-XAVER WIEDERKEHR, Beitrag zur Kenntnis des Indirubins und des Indileucins, Thèse Fribourg, Prom. 1944.
87. CHARLES FÄSSLER, Zur Kenntnis substituierter Indirubine und Indileucine, Thèse Fribourg, Prom. 1945.
88. GEORGES CAVIN, Contribution à l'étude des jaunes d'indigo, Thèse Fribourg, Prom. 1945.
89. ERICH HEPFNER, Beitrag zur Kenntnis der Indigoide, Thèse Fribourg, Prom. 1945.
90. JEAN FARQUET, Contribution à l'étude des jaunes d'indigo, Thèse Fribourg, Prom. 1946.
91. FRITZ STEINER, Beitrag zur Kenntnis des Triphenylbenzols, Thèse Fribourg, Prom. 1946.
92. ALPHONSE MISEREZ, Contribution à l'étude du jaune d'indigo 3 G Ciba, Thèse Fribourg, Prom. 1946.
93. ANTON SCHÜRCH, Beitrag zur Kenntnis der 3-Arylaminochinolone-4, Thèse Fribourg, Prom. 1947.
94. ANDRÉ PUGIN, Sur quelques dérivés cétoniques de la quinoléine et leurs produits de réduction, Thèse Fribourg, Prom. 1947.
95. YVES SIEGWART, La constitution du jaune Höchst R, Thèse Fribourg, Prom. 1948.
96. JEAN GROSS, Contribution à l'étude du jaune Höchst R, Thèse Fribourg, Prom. 1948.
97. MIRO CAPPONI, Zur Kenntnis der gelben Indigofarbstoffe, Thèse Fribourg, Prom. 1949.
98. FRANÇOIS MORARD, Sur quelques dérivés cétoniques des quinoléines méthylées, leurs produits de nitration et de réduction, Thèse Fribourg, Prom. 1949.
99. WALTER TSCHANNEN, Zur Kenntnis der 3-(*o*-Carboxyphenyl)-oxy-chinoline, Thèse Fribourg, Prom. 1950.
100. MARCEL DENERVAUD, Contribution à l'étude du rouge indoxyle, Thèse Fribourg, Prom. 1951.
101. PAUL RHYNER, Über die Konstitution von Immedialblau C, Thèse Fribourg, Prom. 1951.
102. MICHEL FROSSARD, Contribution à l'étude du corps Des-soulavy, Thèse Fribourg, Prom. 1952.
103. WOJCIECH NOWACZYNSKI, Contribution à l'étude des produits de réduction de quelques dérivés cétoniques de la quinoléine, Thèse Fribourg, Prom. 1952.
104. DAVORIN DOBROVIC, Beitrag zur Kenntnis der Diphthaloyl-Carbazole, Thèse Fribourg, Prom. 1952.
105. JOSEPH DESSIBOURG, Contribution à l'étude des produits de réduction de quelques dérivés cétoniques de la quinoléine, Thèse Fribourg, Prom. 1952.
106. HANS BRECHBÜHL, Beitrag zur Kenntnis der Indoxyl- und Oxythionaphthenderivate, Thèse Fribourg, Prom. 1953.
107. XAVIER GNANADICAM, Contribution à l'étude des produits de réduction et de nitration de quelques dérivés cétoniques de la quinoléine, Thèse Fribourg, Prom. 1953.
108. ALBERT CAVEGN, Beitrag zur Kenntnis einiger Schwefelfarbstoffe, Thèse Fribourg, Prom. 1953.
109. HANS KÜHNIS, Beitrag zur Kenntnis einiger Chinolin-ketone und ihrer Reduktionsprodukte, Thèse Fribourg, Prom. 1954.
110. RUDOLF SCHNEITER, Beitrag zur Kenntnis der Acylthioharnstoffe und der 1,3,5-Thiadiazine, Thèse Fribourg, Prom. 1954.
111. RAPHAËL LELLO ROBERT, Etude sur le comportement à la chloruration et à l'oxydation de l'*o*-méthyl-benzophénone et de ses dérivés, Thèse Fribourg, Prom. 1955.
112. LUC SALAMIN, Etude sur la condensation du benzal-2-indoxyle et du méthyl-2-indoxyle avec les amines aromatiques, Thèse Fribourg, Prom. 1955.
113. ANTON ARNOSTI, Beitrag zur Kenntnis der Acylthioharnstoffe und der Thiadiazinderivate, Thèse Fribourg, Prom. 1956.
114. HANS FISCHER, Über einige Acylthioharnstoffe und ihre Verwendung zur Synthese von 1,3,5-Thiadiazinen, Thèse Fribourg, Prom. 1956.