

*History and Philosophy of Science
История и философия на науката*

АКАДЕМИК ДИМИТЪР ИВАНОВ – ЖИЗНЕН ПЪТ И НАУЧНО ДЕЛО

Христо Иванов¹⁾

Резюме. Статията представя подробна биография на бележития български химик-органик, академик Димитър Иванов, според проучванията на един от най-близките му сътрудници, негов ученик, последовател и наследник като ръководител на Катедрата по органична химия в Софийския университет „Св. Климент Охридски“ – проф. Христо Иванов. Направен е хронологичен обзор на научните приноси в трудовете на академика, илюстрирани със съответните химични формули и уравнения и придружени с прецизен анализ. Накрая е приложен библиографски списък с основните му публикации.

Keywords: Prof. D. Ivanov, organic chemistry, reaction of Ivanov, reagents of Ivanov

Увод

Академик Димитър Иванов е едно от най-големите имена в историята на българската химия. Със своята многогодишна научна и преподавателска дейност той оставя дълбока следа в развитието на органичната химия в нашата страна. Неговите изследвания върху органомагнезиевите съединения, най-забележителното постижение на които е откриването на „реактивите на Иванов“ и „реакцията на Иванов“ – ценни инструменти на органичния синтез, му спечелват широка международна известност и признание. У нас и зад граница високо се ценят също успехите му по установяване структурата на съединенията от групата на дипнопинакона, както и трудовете му върху розовото масло и други български етерични масла.

Под ръководството на Д. Иванов при Катедрата по органична химия в Софийския университет и в Института по органична химия на Българската академия на науките се формират няколко поколения млади научни работници. Мнозина от тях по-късно стават видни представители на българската химична наука.



Проф. Димитър Иванов (1894-1975)

Повод за написването на тази статия е стогодишнината от рождението на акад. Иванов. При съставянето ѝ съм ползвал предимно неговите автобиографични „Спомени“. С други материали, освен научните му публикации и словото, което е произнесъл при честване стогодишнината от рождението на В. Гриняръ, не разполагам. Личният му архив в Катедрата по органична химия бе напълно унищожен при пожара, сполетял Химическия факултет на Софийския университет през 1982 година.

Досега научното творчество на акад. Иванов е разглеждано обикновено чрез групиране на трудовете му по основни направления. В книгата те се представят хронологично, по времето на създаването им. Предпочетох този подход, защото той позволява да бъдат проследени последователно по време зараждането и развитието на идеите и научните интереси на учения, да се получи по-точна представа за творческия му път.

Ценна помощ по уточняването на някои данни в биографията на акад. Иванов ми оказа неговият син, ст. н. с. I ст., д.м.н. Емил Иванов, за което сърдечно му благодаря. Благодаря му също за предоставените ми снимки и отпечатащи от научните публикации на баща му.

Жизнен път

Димитър Иванов Попов е роден на 13/26 октомври 1894 г. в село Макоцево, Софийско. Той е първото дете на поп Иван Стоянов и Мария Ив. Цонейска, които са имали още двама сина и една дъщеря.

Бащата, произхождащ от бедно селско семейство, имал начално образование – завършил бил четвърто отделение. Първоначално той работи като разсилен в селската община. След няколкогодишна самостоятелна подготовка обаче полага изисквания изпит и става секретар-бирник. Тъй като притежава хубав глас, той пее в празнични дни в селската черква, а след отбиване на военната си служба се подготвя – пак сам – за свещеник.

Дядото на Д. Иванов по баща бил неук, но се отличавал с много добра памет. Той често подпомагал съеляните си при установяването на факти и събития в живота на селото, за което получил прозвището „дядо Стоян Календара“.

Голяма роля в живота на Д. Иванов има неговият чичо, Станчо Стоянов, учител в селското основно училище. Той го насърчава да продължава образованието си, следи развитието му, радва се на успехите му.

След завършване на началното училище в Макоцево Д. Иванов учи в реалния отдел на I-ва Софийска мъжка гимназия. Тук той е най-добрият ученик в класа, но не изпитва специално увлечение към никой от учебните предмети. Затова, когато след завършване на гимназията се готви да продължи образованието си, запитва

баща си какво да следва. Отговорът на бащата е какво да не следва. Изразявайки отрицателното си мнение за офицерите и адвокатите, той съветва сина си да не постъпва във Военното училище и в Юридическия факултет на университета. Иванов също не мисли да се готви за офицер или адвокат. Записва се студент по математика, обаче още на първите учебни занятия започва да съжалява за това свое решение. Той разбира всичко, което се преподава, но то не го удовлетворява, сухите математически знания не са му присърце.

За щастие много скоро – само две седмици от началото на учебната година – пред Д. Иванов се открива възможност да напусне математиката. Съвсем случайно той узнава, че Министерството на народното просвещение е обявило конкурсна стипендия за следване на химия в чужбина. Стипендията, основана от Стефан Берон от Котел, е предназначена за котленци, но ако измежду кандидатите нямамо такива или ако явилите се пропаднали на конкурса, можело стипендията да се даде и на претендент от друго селище.

Обявата на министерството е повод за Иванов да си припомни как в последния клас на гимназията получил „отличен“ по химия. Понеже учителят му по химия не разполагал с достатъчно време да изпита всички ученици, той определил успеха им по тетрадките, в които те описвали лабораторните си упражнения. „Моята тетрадка – разказва Иванов – беше в ужасно положение: всичко написано лошо и с молив, и след това залято със съдържимото на епруветките по опита. Казах си, че вероятно ще получа оценка единица, което щеше да бъде несправедливо, защото все пак знаех нещо по химия. Когато тетрадките след известно време бяха донесени, учителят каза, че са лошо написани с изключение на една. Той повдигна моя парцал от купа, разтвори го и почна да чете: реакцията се извършва между цинк и солна киселина, значи образува се хлоридът на цинка, отделя се газ, който е горлив и продуктът на горенето е вода (тя се кондензира върху студено стъкло). Всичко това става по следните уравнения, като и епруветката е нарисувана. Само този ученик получава отличен“.

Решил да участва в конкурса, Иванов купува необходимите му учебни пособия и заминава на село. Тук той се уединява в отделна стая и в продължение на около три месеца се готви усилено за конкурсния изпит.

Изпитът е произведен през февруари 1914 г. И макар че кандидатка за стипендията е и една котленка, конкурсът спечелва Иванов. Сега той трябва да определи в кой град на Франция да следва. Насочва се към Лион, защото развитата там текстилна промишленост се нуждае от багрила, а тяхното получаване и практическо приложение е предмет на химията.

В Лион Д. Иванов започва следването си като студент във Факултета на науките, но скоро се премества в Института по индустриална химия, понеже там

химията се изучава по-разширено – с повече лекции и с много по-голяма лабораторна практика.

През лятото на 1915 г. Д. Иванов е в Немска Швейцария – град Берн. Дошъл е тук да учи немски език – езикът, на който по онова време и до Втората световна война се издава почти цялата научна химична литература.

Влизането на България в Първата световна война прекъсва следването на Иванов. По силата на обявената мобилизация той трябва да се завърне в родината. В София наборната комисия му предлага да служи в артилерията, но той предпочита да бъде изпратен в пехотата, защото там службата е с една година по-кратка.

Тъй като новобранците не са прибрани веднага в казармата, Иванов постъпва на безплатна работа във Военния арсенал, като същевременно посещава някои лекции по химия в Университета. Най-редовно слуша лекциите на проф. Захари Караогланов, понеже във Франция лекции по аналитична химия не се четели.

След завършване на военната си служба Д. Иванов взема участие във войната – първоначално на Добруджанския, а после и на Южния фронт – като подпоручик в пионерна част.

При пробива на Южния фронт от съглашенските войски Иванов и командвания от него телеграфен взвод са задържани като заложници. Само след около два месеца обаче (към края на 1918 г.), телеграфните взводове са изпратени в България, за да оправят разстроените телеграфни и телефонни съобщения, и Иванов се избавя от нерадостната участ на онези български войници, които остават заложници повече от още една година.

След войната Д. Иванов няма възможност да продължи следването си във Франция. Изход от това положение той намира, като се записва студент по химия в Софийския университет. За две години се дипломира, като по собствено желание полага и изпитите, взети в Лион, и заема предложеното му от проф. З. Караогланов асистентско място при Катедрата по аналитична химия.

Година след постъпването му в катедрата обаче се появява възможност да учи отново във Франция. През пролетта на 1921 г. френското правителство отпуска за Софийския университет девет стипендии във френски университети за наскоро завършили висше образование. Една от стипендиите е по химия и тя е дадена на Д. Иванов.

За Франция Иванов заминава със съпругата си. Оженва се преди заминаването, за да успокои баща си – православния свещеник, че няма да му доведе от чужбина снаха друговерка.

Приет за студент последна година в университета в гр. Нанси, Иванов завършва учебната година с полагане на съответните изпити и получава диплом за инженер-химик. А тъй като му е отпусната стипендия за още една година, изра-

ботва и докторска дисертация при проф. Густав Вавон. Като стипендиант за трета година в Нанси Иванов участва в подготовката по физика и химия на студентите химици от последния курс, а в свободното си време работи в лабораторията по свои теми, главно по реакции с органомгнезиеви съединения – реактиви, които е употребявал при изследванията по дисертационната си работа. В Нанси е приет за член на Френското химическо дружество.

След завръщането си в България Д. Иванов поема работата си на асистент по аналитична химия, но продължава да провежда изследвания по въпроси из областта на органичната химия. В началото на 1926 г. той е избран за редовен доцент в Катедрата по органична химия. Рецензентите по конкурса, професорите Пенчо Райков и Асен Златаров, оценяват високо научните му трудове. Като отбелязва широката му и солидна научна подготовка, проф. Райков подчертава умението на Иванов „правилно да подбира и успешно да решава научни въпроси из областта на органичната химия“. А проф. А. Златаров, изтъквайки „доброто химично школуване“ на кандидата, намира, че като му се „дадат условия, за да прояви своя опит и идеи, ще може да даде още по-ценен принос за органичната химия“.

На 24 април 1926 г. Д. Иванов изпълнява задължението си на новоизбран доцент – изнася встъпителна лекция на тема „Катализа и приложението ѝ в органичната химия“.

През учебната 1926-1927 г. Д. Иванов е пак във Франция – този път като стипендиант на Рокфелеровата фондация. Сега той отива в Лион – при Виктор Гриняр, откривателя на органомгнезиевите съединения, вече Нобелов лауреат. Гриняр вече познава изследванията на Иванов с органомгнезиеви съединения и се отзовава много любезно на молбата му да го приеме в своята изследователска лаборатория.

Когато проф. Гриняр посочва работно място на Иванов в лабораторията за докторанти и гости от чужбина, той казва: „Давам Ви мястото, където открийх органомгнезиевите съединения, и пожелавам да направите нещо по-добро“.

В Лион Д. Иванов провежда изследвания по свои теми – изучава структурата на органомгнезиевите съединения, осъществява някои синтези с тях.

През 1929 г. Д. Иванов е повишен в извънреден професор, а през 1935 г. участва заедно с проф. Асен Златаров в обявения след пенсионирането на проф. Пенчо Райков конкурс за професор – титуляр на Катедрата по органична химия. Конкурсът спе-



Проф. Виктор Гриняр
(1871-1935)

челва Златаров, който обаче скоро (през декември 1936 г.) почива. През 1937 г. за професор – титуляр на Катедрата по органична химия е избран Димитър Иванов. Той оглавява катедрата до 1962 г., когато излиза в пенсия поради навършване на пределна възраст.

През 1948 г. Д. Иванов е избран за член-кореспондент на Българската академия на науките. Редовен член на Академията става през 1961 г.

От 1962 до 1972 г. Д. Иванов завежда секцията „Органичен синтез“ в Института по органична химия на Българската академия на науките. През 1958 г. той е приет за член на Германското химическо дружество в ГДР, а през 1972 г. – за почетен член на Френското химическо дружество, член на което е от 1924 г. Удостоен е с Димитровска награда II ст. (1959 г.) и с ордени „Св. Александър“ V ст. (1939 г.) и „Кирил и Методий“ I ст. (1970 г.). Лауреат е на Френската академия на науките (1932 г.).

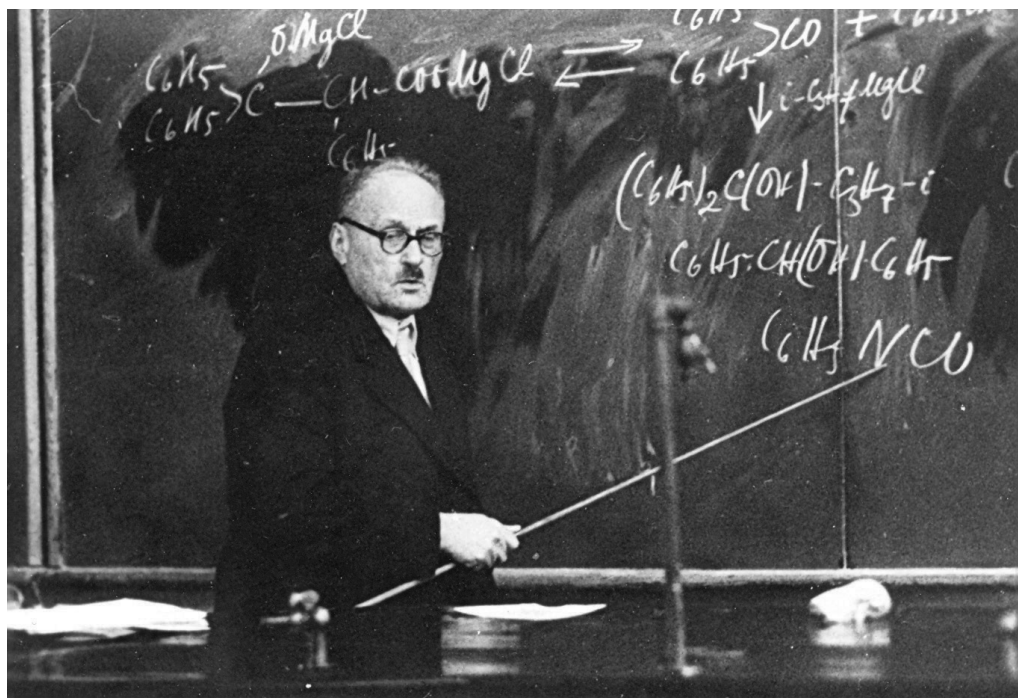
Д. Иванов умира на 25 октомври 1975 г., навършил 81 години.

Преподавателска дейност

Преподавателската си дейност Димитър Иванов започва с четенето на монографични курсове по органична химия за студентите химици. Като доцент и извънреден професор е чел курсовете: катализ в органичната химия, оргомагнетизм на съединения, въглехидрати, алкалоиди и гликозиди, теории в органичната химия. Курсовете са били изпитни за студентите, работещи дипломна работа при Катедрата по органична химия.

След оттеглянето на проф. Пенчо Райков от преподавателска работа Иванов поема четенето на основния курс по органична химия за студентите химици. Първоначално той чете курса също с по 5 часа седмично в продължение на две години. След 1942 г. обаче, когато излиза първото издание на учебника му по органична химия, преминава на едногодишен курс с по 5 часа седмично. През периода 1945-1947 г. този курс слушат и студентите фармацевти. След смъртта на проф. Асен Златаров чете три семестъра и курса по химия – органична и неорганична – на студентите медици, ветеринари, агрономи, лесовъди, естественици, физици.

Поемайки четенето на основния курс по органична химия, Д. Иванов променя значително съдържанието му – доближава го до най-новите за времето международно известни курсове, като този на П. Карер например. За първи път в курса са въведени пръстенните формули на въглехидратите по Хауърт, съкратено е разглеждането на синтетичните багрила, отразени са по-широко успехите по изучаването на природните органични вещества – витамини, хормони, растителни багрила, алкалоиди и др., дадени са сведения за по-важните във физиологично отношение съединения.



Лекция на проф. Д. Иванов²⁾

Осъвременяването на курса по органична химия е постоянна грижа на Иванов и по-късно. Както се вижда при сравняване на седемте издания на учебника му, той винаги е правил налагащите се от развитието на науката промени в лекциите си.

Като лектор Д. Иванов излагаше научните факти строго и плътно, без излишни подробности, подчертавайки винаги общите закономерности при разглеждането на конкретни химични превръщания. По време на лекциите си правеше немного, но ефективни демонстрационни опити. Показваше лабораторно получаване на метан, етилен и ацетилен и някои от типичните им химични отнасяния. Любима демонстрация му беше взривяването на гърмящите смеси на тези въглеводороди с кислород. Демонстрираше също експлозивността на нитроглицерин и гърмящ живак. С качествени реакции илюстрираше характерни свойства на някои от изучаваните класове органични съединения.

Така отговорно, както към лекциите си, се отнася Д. Иванов и към лабораторната практика на студентите. Заедно с Чавдар Иванов той съставя „Ръководство за практически упражнения по органична химия“. Отпечатано за първи път през 1946 г. и претърпяло няколко издания, ръководството е първото издадено у нас

широкообхватно пособие за лабораторна практика по органична химия. Наред с получаването на голям брой важни от методично, научно и практическо гледище органични съединения в него са описани подробно основните операции, които се извършват при работа в областта на органичния синтез. Изложен е накратко и систематичният ход на молекулния органичен анализ, прилаган за откриване, отлъчване и идентифициране на органични съединения в смеси.

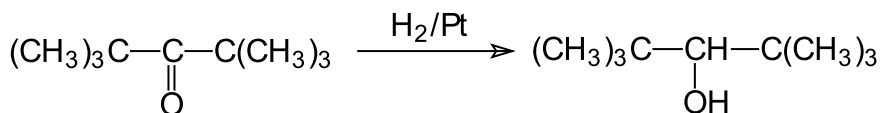
Ръководството прави възможно да се подобри съществено контрола върху лабораторните занятия на студентите. Освен с полагане на колоквиум върху техниката на лабораторната работа по органична химия те биват задължени да проучват предварително химията и практическото провеждане на всяко отделно упражнение. Разрешение да извърши дадено упражнение получава само студент, който е показал необходимата подготовка.

Тези изисквания за допускане на студентите до лабораторни упражнения стават традиционни за Катедрата по органична химия в Софийския университет.

Когато се говори за преподавателя Д. Иванов, не може да се отмине високата му високателност към студентите. За да вземат изпита си по органична химия, те трябваше да покажат задоволителни знания по целия учебен материал. Затова за Д. Иванов изпитът не се ограничаваше с изслушване на отговорите само по „изтеглените“ въпроси. С допълнителни въпроси той винаги проверяваше цялостната подготовка на изпитвания студент.

Научно дело

Първите си научни изследвания Д. Иванов извършва в Нанси. Тук, както бе споменато вече, той изработва докторската си дисертация под ръководството на проф. Вавон. Темата на дисертацията е актуален навремето въпрос – пространственото пречене при каталитично хидрогениране. При използване на четири изомерни кетона с обща формула $C_4H_9COC_4H_9$ е показано, че хидрогенирането им до съответните алкохоли в присъствие на катализатор платина протича с най-малък добив при кетона, в който карбонилната група е най-засенчена (от метилови групи):

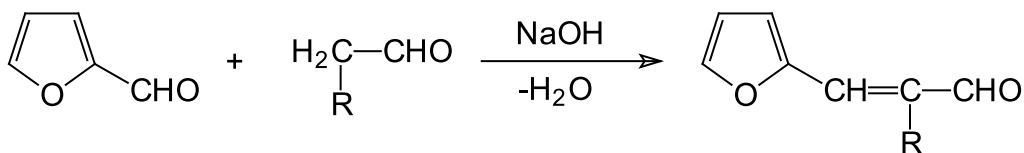


Дисертацията е единственият научен труд, който Д. Иванов изработва под ръководство. Още в Нанси той започва самостоятелни изследвания по проблеми из областта на синтетичната органична химия. Плод на тези изследвания са две научни съобщения в Бюлетина на Френското химическо дружество: едното върху кондензация на фурфурол с мастни алдехиди, а второто – върху получаването на

карбоксилни киселини от органомагнезиеви съединения.

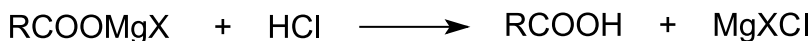
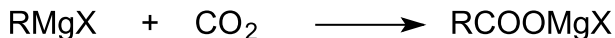
Въз основа на обстоен анализ на литературните данни относно алдолната кондензация на фурфуrola с някои мастни алдехиди Иванов идва до извода, че реакцията ще протече най-добре, ако се проведе при ниска температура. Така ще се намали полимеризационното въздействие на кондензационното средство (натриева основа) върху реакционния продукт.

Чрез охлаждане на реакционната смес от фурфуrol, мастен алдехид и воден разтвор на натриева основа Д. Иванов действително успява да повиши добивите на очакваните α,β -ненаситени алдехиди:

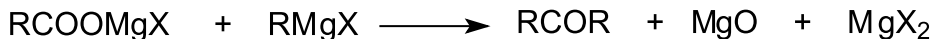


Най-високи са те при кондензацията с оцетен и пропионов алдехид, като с удължаване на въглеродната верига на алдехида бързо намаляват.

С второто си изследване в Нанси Д. Иванов изучава факторите, от които зависи добивът на карбоксилна киселина по реакцията на Гриняр – взаимодействие на органомагнезиевото съединение с въглероден диоксид:



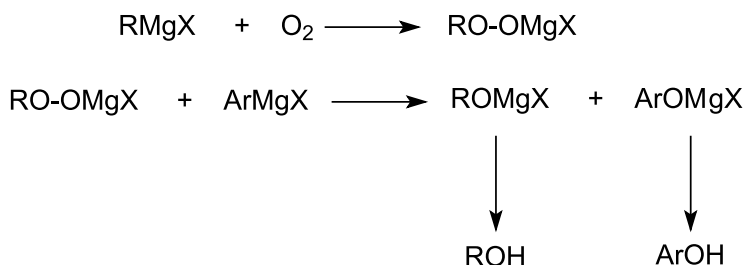
С поредица от опити за получаване на валерианова киселина, като променя главно температурата и скоростта на насищането на бутилмагнезиев хлорид ($\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$) с въглероден диоксид, Иванов установява, че добивът на киселината се подобрява значително, когато реакцията се провежда при ниска температура (охлаждане на реакционната смес до -20°C) и при възможно бързо насищане с въглероден диоксид. При този начин на работа се намалява възможността за образуване на кетон поради взаимодействие на халогеномагнезиевата сол на киселината с изходното органомагнезиево съединение:



Значението на температурата и на скоростта на насищането с въглероден диоксид за добива на киселината е потвърдено и чрез синтезата на пропиолова, маслена, фенилоцетна и бензоена киселина.

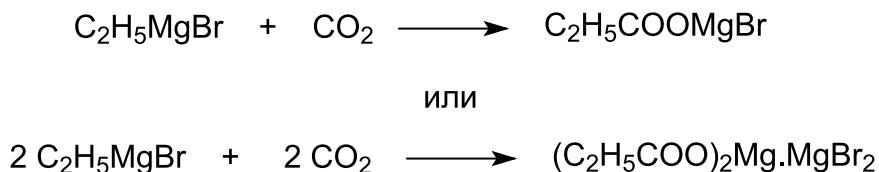
Работата по синтеза на карбоксилни киселини от органомагнезиеви съединения е начало на трайно ориентиране на Д. Иванов към изследвания в областта на тези съединения. Преди специализацията си при Гриняр той изучава подробно влиянието на различни фактори (температура, разтворител, скорост на насищане с кислород и др.) върху окислението на арилмагнезиевите халогениди до феноли.

Главният резултат от това изследване е постигането на двойно по-висок добив на фенол при провеждане на реакцията в присъствие на алкилмагнезиев халогенид. За обяснение на този факт Иванов определя топлинните ефекти на взаимодействието на органомагнезиевите съединения с кислород. И тъй като се оказва, че масните органомагнезиеви съединения са по-активни от ароматните, авторът достига убедително до следната представа за механизма на процеса:

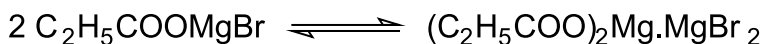


Бидейки вече автор на две публикации върху изследвания с органомагнезиеви съединения, Д. Иванов пристига при Гриняр със свои идеи за научна работа. Особено силно го привлича все още нерешения дотогава проблем за структурата на гриняровите реактиви. Приписвали са им две структури: едната несиметрична (R-MgX), използвана и поддържана от Гриняр, а другата – симетрична ($\text{R}_2\text{Mg.MgX}_2$), предложена от френския учен П. Жолибоа.

Имайки предвид, че в природата съществува стремеж към симетричност, Иванов е по-склонен да приеме симетричната структура. Той разказва на Гриняр как възнамерява да потърси доказателства за нея. Гриняр му пожелава успех и Иванов се залавя за работа. Подходът му е сравнително прост: подлага на екстракция с етер бромомagneзиевата сол на пропионовата киселина, образувана от етилмагнезиев бромид и въглероден диоксид:



Предполагал е, че ако солта има симетричен строеж, магнезиевият бромид, който е разтворим в етер, ще се отдели от почти неразтворимия магнезиев пропионат и ще премине в екстракта. Получените резултати потвърдили това очакване и Гриняр, който следил отблизо изследването, препоръчва научно съобщение на Иванов за публикуване в докладите на Френската академия на науките със забележката, че резултатите на Иванов са интересни и че те наистина се дължат на симетричната форма на солта, но тя навярно произлиза от несиметричната, съгласно превръщането:

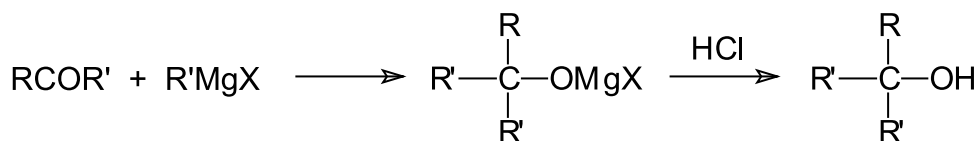


И поради това, че равновесието е изтеглено силно наляво, съдържанието на симетричната форма е незначително.

Този жест на Гриняр – да препоръча за публикуване работа, която не подкрепя неговото схващане за структурата на органомагнезиевите съединения, – прави силно впечатление на Д. Иванов. И той неведнъж изказва своето възхищение от постъпката на големия френски учен, а в своите „Спомени“ пише: „С това той ми даде пример на толерантно отношение към младите, което трябва да следвам“.

При Гриняр Д. Иванов провежда още две изследвания по свои идеи. Изучава възможността за получаване на кетони чрез взаимодействие на халогеномагнезиеви карбоксилати с гринярови реактиви и чрез суха дестилация на същите карбоксилати.

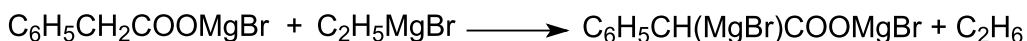
Опитите са показали, че по първия начин с много добър добив се образува само бензофенон – от $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOMgBr}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$. В другите случаи реакцията не спира на стадия кетон поради бързото му взаимодействие с използваното органомагнезиево съединение до третичен алкохол:



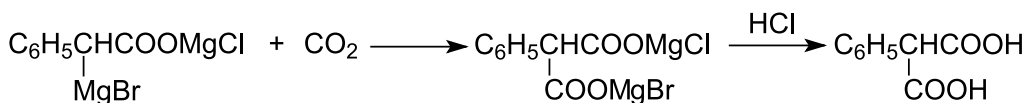
При сухата дестилация на халогеномагнезиеви карбоксилати Д. Иванов установява, че по гладко до съответните кетони се разпадат хлоро- и бромомagneзиевите карбоксилати, добити от първични нормални алифатни и от арилалифатни органомагнезиеви съединения. При това разпадането протича при по-ниска температура, а в някои случаи и с по-добър добив, отколкото по известния по-рано метод за синтез на кетони чрез пиролиза на калциеви и бариеви карбоксилати.

Завърнал се в България след една година на интензивни изследвания при Гриняр, Д. Иванов разгръща целеустремена и изключително плодотворна научна дейност. От 1930 до 1937 г., когато е избран за професор и титуляр на Катедрата по органична химия в Химическия факултет на Софийския университет, той – сам и със свои сътрудници – публикува над 20 научни работи, почти всичките върху изследвания по получаването и синтетичното приложение на така наречените полифункционални органомагнезиеви съединения.

При опит да синтезира бензилетилкетон от хлоромagneзиев фенилацетат и етилмагнезиев бромид Д. Иванов установява отделяне на етан, а след хидролиза на реакционния продукт добива фенилоцетна киселина. Същите превръщания Гриняр е наблюдавал още през 1904 г. при взаимодействие на бромомagneзиев фенилацетат и етилмагнезиев бромид. В обяснението си за произхода на етана френският учен допуска, че поради подвижност на водорода в метиленовата група халогеномагнезиевата сол на фенилоцетната киселина реагира с етилмагнезиевия бромид по уравнението:



Гриняр обаче не проверява експериментално своята хипотеза. Това извършват Д. Иванов и А. Спасов, като изучават отнасянето на продукта от взаимодействието на хлоромagneзиевия фенилацетат с етилмагнезиев бромид (а и с някои други органомагнезиеви съединения) спрямо въглероден диоксид. Полученият резултат потвърждава очакването им. Подобно на обикновените органомагнезиеви съединения, така образуваното сложно органомагнезиево съединение се карбоксилира, преминава в халогеномагнезиев дикарбоксилат на фенилмалоновата киселина:



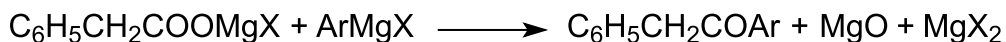
Така двамата изследователи откриват първия представител на нов тип органомагнезиеви съединения. Освен характерната за органомагнезиевите съединения халогеномагнезиева група при въглероден атом (C-MgX) те съдържат и друга функционална група – в случая карбоксилна.

Тези сложни органомагнезиеви съединения, наричани първоначално комплексни, получават по-късно наименованието полифункционални органомагнезиеви съединения, а през 1952 г. американският учен Ф. Бликс, който осъществява

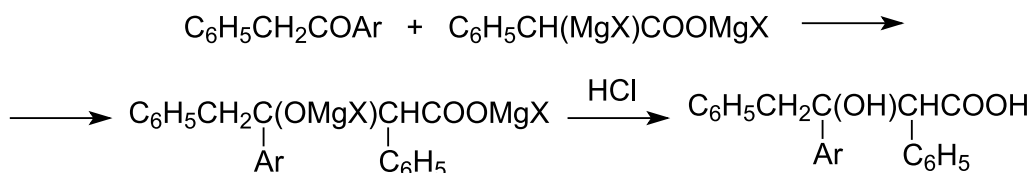
множество синтези с тези съединения, им дава наименованието „реактиви на Иванов“. Днес това наименование е широко възприето в науката.

Способността на халогеномагнезиевите соли на фенилоцетни киселини да образуват полифункционални органомагнезиеви съединения Д. Иванов и А. Спасов потвърждават и чрез карбоксилиране на α -халогеномагнезиеви производни на халогеномагнезиевите соли на *орто*- и *пара*-хлорофенилоцетните киселини. Така те осъществяват с добри добиви две непознати дотогава фенилмалонови киселини, съдържащи хлор в бензолното ядро, и с това показват един удобен общ метод за синтез на арилмалонови киселини.

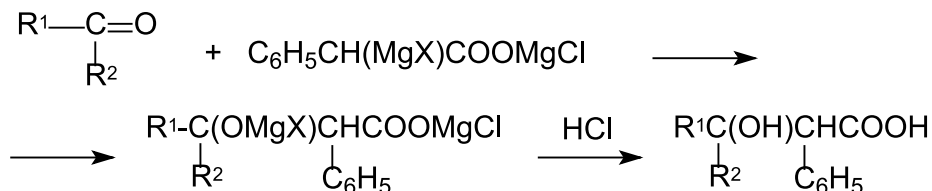
Още при първите си опити по получаването на полифункционалните органомагнезиеви съединения Д. Иванов и А. Спасов установяват, че заместването на водороден атом в метиленовата група на изходния хлоромagneзиев фенилацетат с халогеномагнезиева група (металирането на фенилацетата) зависи съществено от природата на употребения гриняров реактив. Общо взето металирането протича по-гладко с мастни органомагнезиеви съединения (алкилмагнезиеви хлориди или бромиди), при това най-добре с изопропилмагнезиев хлорид. Ароматните гринярови реактиви (с изключение на *орто*-заместените) проявяват значително по-слабо металиращо действие. Те атакуват предимно карбоксилната група на фенилацетата и поради това обикновено преобладава образуването на съответния арилбензилкетон:



А тъй като в някои случаи (например когато ароматното органомагнезиево съединение е $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$) наред с кетона се образува и значително количество полифункционален органомагнезиев реактив, протича и взаимодействието:



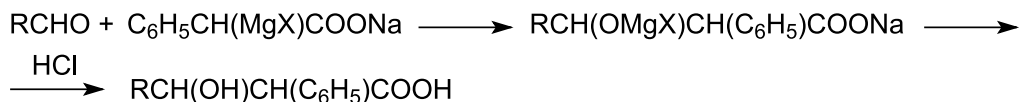
На тази основа Д. Иванов и А. Спасов синтезират някои 2,3,3-триарил-3-хидроксипропанови киселини, а чрез отнасяне на α -халогеномагнезиев хлоромagneзиев фенилацетат към кетони създават и общ метод за получаване на 3,3-дизаместени 2-фенил-3-хидроксипропанови киселини:



При това изследване авторите показват също, че вместо от хлормagneзиев фенилацетат полифункционален органомагнезиев реактив може да се получи и от натриевата сол на фенилоцетната киселина.

* * *

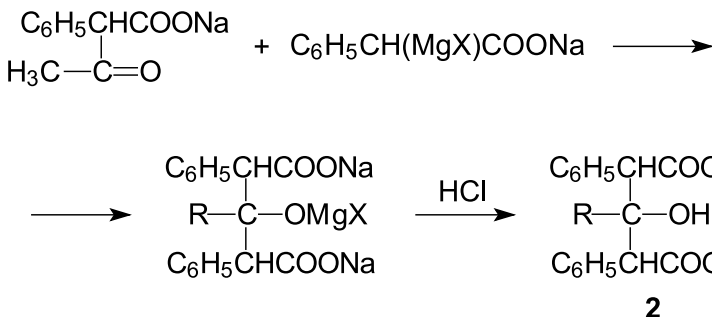
След изложените дотук резултати от изследванията върху полифункционалните органомагнезиеви реактиви, въз основа на които през 1930 г. А. Спасов защитава докторска дисертация, Д. Иванов продължава да работи с нестихващ порив по получаването и препаративното приложение на реактивите. Заедно с Н. Николов през 1932 г. той разширява метода за получаване на β -хидроксикиселини, като синтезира редица 3-заместени 2-фенил-3-хидроксипропанови киселини чрез взаимодействие на α -халогеномагнезий натриев фенилацетат с алдехиди:



Утвърдила се като удобен препаративен метод за директно получаване на свободни β -хидроксикиселини, реакцията на полифункционални магнезиеви реактиви с кетони и алдехиди добива широка международна известност като „реакция на Иванов“. Под това наименование тя е едно от най-цитираните научни постижения на Д. Иванов, разглежда се в учебници, химични енциклопедии и в сборници на поименни органични реакции.

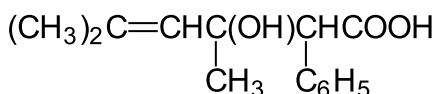
За откриването на тази реакция и за плодовитите изследвания по получаването и приложението на първите полифункционални органомагнезиеви съединения още през 1932 г. Д. Иванов, по предложение на Гриняр, е удостоен с почетното звание „Лауреат на Френската академия на науките“, като получава наградата „Хузо“.

Също с Н. Николов през 1932 г. Д. Иванов намира, че взаимодействието на $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{MgX})\text{COONa}$ с киселинни хлориди води до смес от кетон (**1**, R = алкил или арил) и заместена β -хидроксиглутарова киселина (**2**, R = алкил или арил):

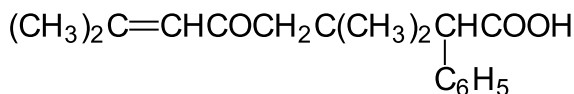


Добивът на кетона е винаги по-голям от този на киселината.

При участието на М. Михова и Т. Христова през 1932 г. Д. Иванов изучава отнасянето на α -халогеномагнезий натриев фенилацетат към α,β -ненаситените кетони мезитилов окис, форон и дипнон. Установено е, че по-гладко протича взаимодействието с мезитиловия окис и с форона. От мезитиловия окис е получен продукт на 1,2-присъединяване – β -хидроксикиселината



а от форона – продукт на 1,4-присъединяване, т. е. δ -оксокиселината



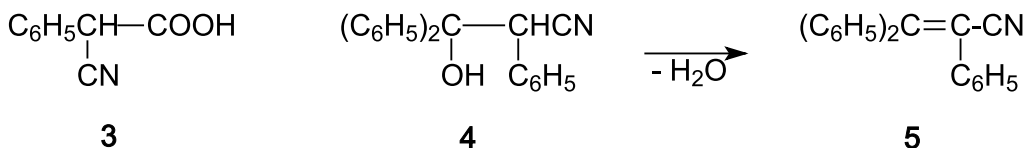
През 1933 г. Д. Иванов и Г. Пшенични показват, че способността на халогено-магнезиевите карбоксилати на фенилоцетни киселини да образуват полифункционални органомагнезиеви съединения при взаимодействие (металиране) с гриняров реактив зависи съществено от влиянието, което заместителите в бензолното ядро на карбоксилатите оказват върху лабилността на водорода в метиленовата група. Най-силно е лабилизиращото влияние на хлорен или бромов атом в орто-положение. Карбоксилатите на *орто*-хлоро- и *орто*-бромофенилоцетната киселина се

металират от всички мастни и ароматни гринярови реактиви. Хлорът в *мета*-положение също силно лабилизира метиленовия водород. Съответният карбоксилат обаче при металиране с $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ търпи частично превръщане в 2,3,3-трифенил-3-хидроксипропионова киселина. Бромът в *мета*-положение не увеличава чувствително подвижността на метиленовия водород. Алкилова (обикновено метилова) група не предизвиква лабилизиране.

Д. Иванов и Г. Пшенични намират също, че халогеномагнезиевите карбоксилати на 1- и 2-нафтилоцетните киселини се различават по подвижността на метиленовия им водород. По-лабилен е той в карбоксилата на 1-изомера, който образува полифункционален органомагнезиев реактив, съответно 1-нафтилмалонова киселина, $1\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CH}(\text{COOH})_2$, както с мастни, така и с ароматни гринярови реактиви. Карбоксилатът на 2-нафтилоцетната киселина се металира от мастни и само от тези ароматни гринярови реактиви, които притежават метилова група на *орто*-място.

С помощта на изопропилмагнезиев хлорид Д. Иванов и Г. Пшенични получават през същата година (1933) полифункционални органомагнезиеви реактиви и от α,β -ненаситени киселини, $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{COOH}$: 4-фенил-3-бутенова и 3-хексенова киселини ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, съотв. C_2H_5). След карбоксилиране и хидролиза на образуваните дикарбоксилати са изолирани с добри добиви очакваните малоновии киселини, $\text{R-CH}=\text{CH}(\text{COOH})_2$.

С друг свой сътрудник, Ив. Паунов, Д. Иванов показва, че полифункционален органомагнезиев реактив дава и фенилацетонитрилът. Образоването на реактива с помощта на изопропилмагнезиев хлорид е доказано чрез карбоксилиране до фенилцианооцетна киселина (**3**) и чрез взаимодействие с бензофенон до 2,3,3-трифенил-3-хидроксипропионитрил (**4**).

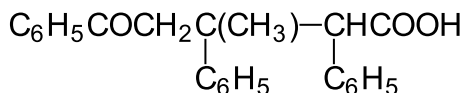


В условията на реакцията обаче трифенилхидроксипропионитрилът се дехидратира до съответния акрилонитрил (**5**).

* * *

След като поема ръководството на Катедрата по органична химия Д. Иванов продължава изследванията си върху полифункционалните органомагнезиеви съединения, като паралелно работи и по други проблеми.

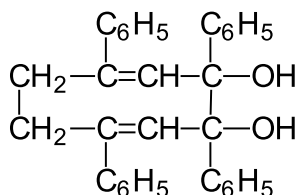
През периода 1940-1950 г. преднина в научното му творчество вземат изследванията върху структурата на дипнопинакона и неговите производни. Повод за тези изследвания е фактът (установен заедно с М. Михова и Р. Христова), че при взаимодействието на α -хлоромagneзиев натриев фенилацетат с дипнон, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCOC}_6\text{H}_5$, освен продукт на 1,4-присъединяване – незначително количество от киселината



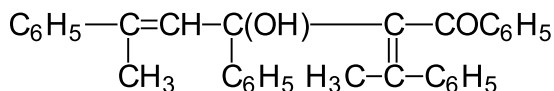
се образува предимно (със 70%-ен добив) едно неутрално вещество, идентично с описания от белгийския учен Морис Делакр дипнопинакон.

Делакр получава дипнопинакона от дипнон, като използва различни реактиви. Най-добър резултат постига с помощта на натриев етилат. Д. Иванов намира, че дипнонът се превръща в дипнопинакон и под действието на халогеномагнезиеви алкохолати или аминамагнезиеви съединения.

Делакр приписва на дипнопинакона следната пръстенна структура:



Тъй като тази структура не може да се обясни с превръщане на дипнона под действието на органомагнезиеви съединения, Д. Иванов допуска, че дипнопинаконът е най-вероятно кетол на дипнона и има следния строеж:



Основанията му за това са следните:

Дипнонът преминава в дипнопинакон в присъствие на реактиви, предизвикващи кетонизация – образуване на β -хидроксикетони (β -кетоли) чрез присъединяване на една молекула кетон към друга.

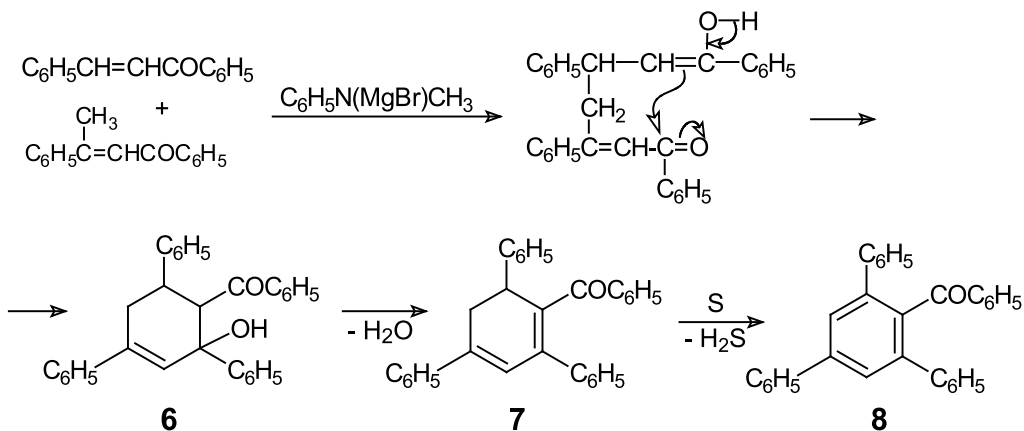
Подобно на някои кетоли (напр. този на ацетофенона) при дестилация дипнопинаконът се разпада на компонентите си – две молекули дипнон.

По индекс на лабилен водород дипнопинаконът притежава една, а не две хидроксилни групи.

С $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ дипнопинаконът реагира като кетон – образува се съответният диол.

Въпреки тези факти обаче въпросът за структурата на дипнопинакона остава нерешен. Предложената от Д. Иванов формула не може да обясни описаните от Делакр химични превръщания на дипнопинакона.

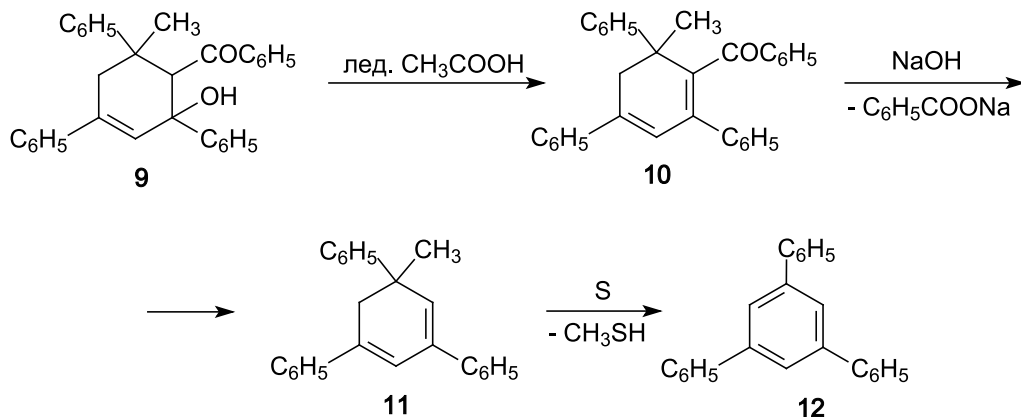
Д. Иванов и Ч. Иванов решават проблема, като изучават отнасянето на дипнона към халкон в присъствие на N-метиланилиномагнезиев бромид, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{MgBr})\text{CH}_3$ – реактив, който В. Гриняр и Ж. Колонж са използвали за получаване на β -кетони от наситени кетони. Оказало се, че в резултат на 1,4-присъединяване на дипнона към халкона, последвано от вътрешномолекулна циклизация, се образува цикличният кетол **6** (вж. схемата), който по химични свойства наподобява дипнопинакона на Делакр, а по състав е негов хомолог.



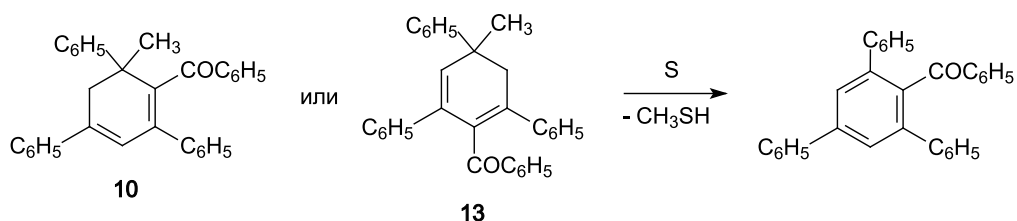
Подобно на дипнопинакона на Делакр този така синтезиран негов хомолог при дехидратация се превръща в жълто кристално тяло (дипнопинаколин, **7**), което чрез дехидрогениране при нагряване със сяра преминава в 2,4,6-трифенилбензофенон (**8**). Под действието на алкална основа трифенилбензофенонът се разпада на симетричен трифенилбензол и бензоена киселина.

По същия начин са реагирали в присъствие на N-метиланилиномагнезиев бромид и други кетони от типа на халкона с кетони от типа на дипнона. Въз основа на приведените експериментални факти Д. Иванов и Ч. Иванов стигат до извода, че дипнопинаконът на Делакр е също продукт на 1,4-присъединяване на една молекула дипнон към друга, последвано от вътрешномолекулна циклизация

и следователно е едно производно на циклохексена, а именно 6-бензоил-5-метил-1,3,5-трифенил-2-циклохексен-1-ол (**9**).



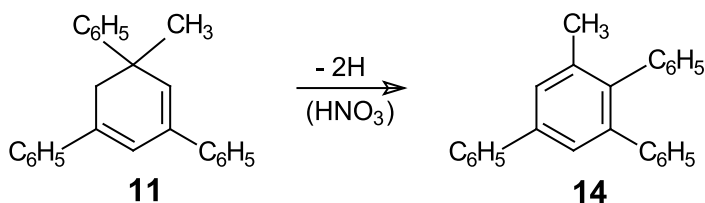
Тази структура обяснява напълно описаните от Делакр химични превръщания на дипнопинакона. Под действието на ледена оцетна киселина той лесно отцепва вода и продуктът на дехидратацията му, който Делакр нарича лутеодипнопинаколин, е циклохексадиенът **10**. В алкална среда лутеодипнопинаколинът се разпада на бензоена киселина и въглеводорода $\text{C}_{25}\text{H}_{22}$ (**11**), чиято структура Д. Иванов и Ч. Иванов доказват чрез дехидрогениране със сяра – получава се симетричен трифенилбензол (**12**). Реакцията протича с отцепване на метиловата група като метантиол. Структурата на лутеодипнопинаколина е доказана също чрез дехидрогенирането му със сяра до 2,4,6-трифенилбензофенон:



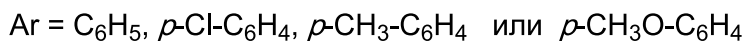
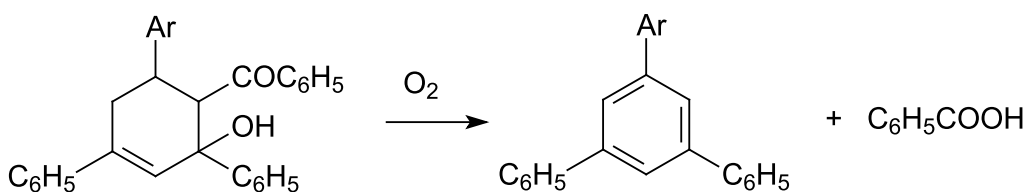
Освен с ледена оцетна киселина дипнопинаконът на Делакр търпи дехидратация и под действието на разредена алкална основа. Полученият в тези условия продукт обаче не е лутеодипнопинаколин, а негов изомер, който Делакр нарекъл албодипнопинаколин (α -изодипнопинаколин, **13**). При дехидрогениране със сяра той също преминава в 2,4,6-трифенилбензофенон с отделяне на метантиол. Това и други химични превръщания показват, че структурата му се различава от тази на

лутеодипнопинаколина по положението на бензоиловата група спрямо метиловата (вж. формулите **10** и **13**).

В резултат на системните изследвания върху съединенията от групата на дипнопинакона на Делакр, към 1950 г. Д. Иванов и Ч. Иванов изясняват структурата на най-важните от тях, като откриват и някои неочаквани химични превръщания. Д. Иванов, Ч. Иванов и Б. Стоянова-Иванова намират, че при описаното от Делакр дехидрогениране на въглеводорода $C_{25}H_{22}$ до въглеводорода $C_{25}H_{20}$ с помощта на азотна киселина или бром, става прескачане на кватернерната фенилова група към съседния въглероден атом (ретропинаколинова прегрупировка):



Д. Иванов и Ч. Иванов установяват също, че – за разлика от обикновения дипнопинакон – дипнопинаконите, синтезирани чрез взаимодействие на кетони от типа на халкона с кетони от типа на дипнона, са способни да се автоокисляват. На тази основа Д. Иванов, Ч. Иванов и Хр. Иванов разработват препаративен метод за получаване на симетрични триарилбензоли, състоящ се в насищане с кислород при стайна температура на разтвори на съответните дипнопинакони в смес от ледена оцетна киселина и безводна мравчена киселина:



С изследванията си върху структурата на дипнопинакона Д. Иванов и Ч. Иванов показват, че както дипнопинаконът, така и неговите анализи, са продукти на михаелово присъединяване: 1,4-присъединяване на α,β -ненаситени кетони, притежаващи метилова група в β -положение, към система от спрегнати двойна

въглерод-въглеродна връзка и карбонилна група. Реакцията е открита от М. Делакр през 1891 г., но поради несигурната структура, приписана на продуктите ѝ, тя остава непозната в продължение на повече от 50 години. Изяснявайки механизма ѝ, Д. Иванов и Ч. Иванов я наричат "дипнопинаконова кондензация". През 1974 г. обаче проф. Алберт Брюилантс, член на Белгийската кралска академия, в статия, публикувана през 1974 г. в годишника на академията, предлага като признание за съществения принос на Д. Иванов по разгадаването ѝ, реакцията да се именува "кондензация на Делакр-Иванов".

* * *

В края на 40-те години Д. Иванов се насочва и към изследвания върху български етерични масла. През 1949 г. той и Хр. Иванов определят състава на българското терпентиново масло. Получените данни спомагат да се продадат натрупаните по онова време големи количества от маслото, тъй като – поради непознатия му състав – то не могло да намери пазар в чужбина.

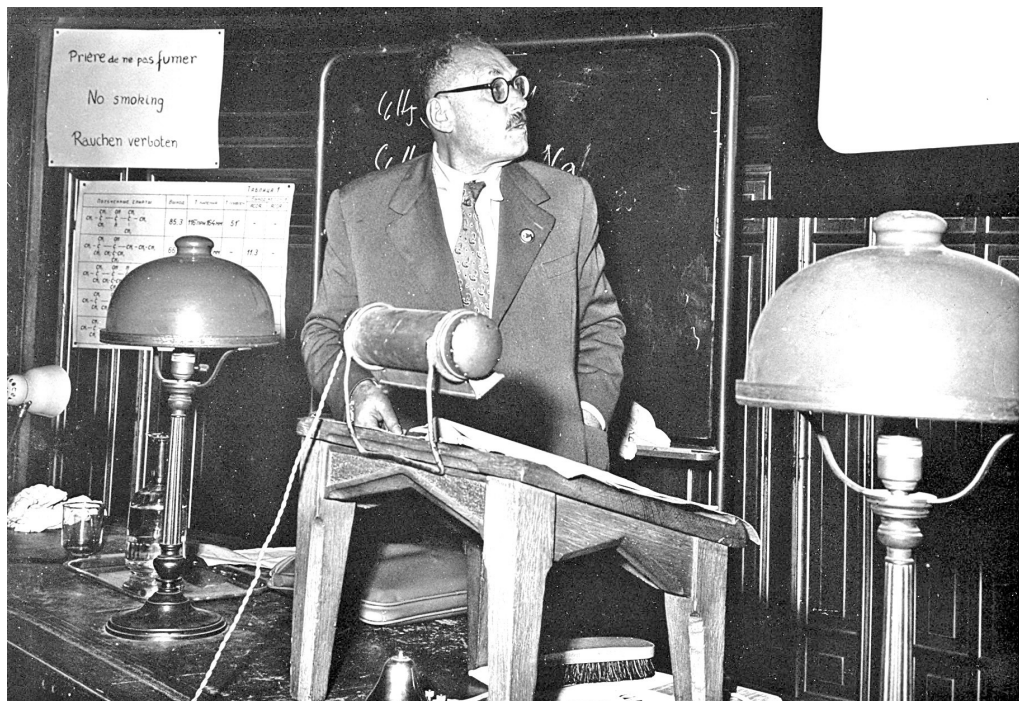
През 1951 г. по силата на министерско постановление Д. Иванов поема ръководството на част от колектив при Химическия институт на Българската академия на науките за оказване на научна помощ на ДИП "Българска роза". Предприятието поставя за решаване две задачи: създаване на метод за количествено определяне на маслото в розовия цвят и изработване на обективен метод за определяне на края на дестилацията при добиването на розовото масло. (Според съществуващата практика крайт на воднопарната дестилация на розовия цвят, по която се добива българското розово масло, се е определял по продължителността на дестилацията и по обема и вкуса на дестилата.)

По-важните резултати от изследванията, извършени от групата на Д. Иванов, включваща асистентите Хр. Иванов, Ил. Огнянов и Н. Марев от Катедрата по органична химия в Софийския университет, са следните:

Създаден е метод и апарат ("апаратче на Иванов") за определяне на масленото съдържание на розовия цвят. Комбиниран със съхраняване на цвета във воден разтвор на натриев хлорид, методът дава възможност да се определя масленото съдържание и на цвета от отделни растения при работа по селекцията на розата.

Предложен е колориметричен метод за определяне на края на дестилацията при добиването на розовото масло. Методът се основава на цветна реакция за алкохоли, открита от Л. Розенталер.

Установено е, че при хидродестилацията на розовия цвят стеароптенът (кристалната част на розовото масло) дестилира с почти постоянна скорост, докато скоростта, с която дестилират алкохолите, постепенно намалява. Изследване на Д. Иванов, Н. Марев и Ил. Огнянов показва, че розовото масло, получено от казан-



Доклад на XVI-ия Международен конгрес по чиста и приложна химия в Париж²⁾

лъшката маслодайна роза по прилаганата в бившия Съветски съюз дестилационно-екстракционна технология, се различава съществено от българското розово масло. То е значително по-богато на фенетилов алкохол и евгенол – компоненти, които го правят като ароматичен продукт неравностойно на българското розово масло.

След приключването на работата по договора с ДИП „Българска роза“ Д. Иванов предприема интензивни изследвания и върху състава на българското розово масло.

Заедно с Ч. Иванов и Б. Стоянова-Иванова той извършва (1954-1957 г.) първите опити за изучаване на състава на наситените въглеводороди в стеароптена на розовото масло и във восък от розов конкрет, а с Н. Марев и дипломанти разработва (1956 г.) бърз адсорбционно-хроматографски метод за количествено определяне на стеароптена. Един наситен въглеводород, изолиран от стеароптена, Д. Иванов и Б. Стоянова идентифицират (1957 г.) като 10-икозен.

С помощта на хартиена хроматография Д. Иванов и И. Панайотов откриват редица неизвестни дотогава като компоненти на розовото масло съединения –

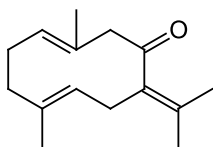
алдехиди и свободни алкохоли. Същите автори при участието на С. Чорбаджиев и дипломант установяват хартиено-хроматографски (1960 г.), че розовото масло съдържа също свободни и свързани оцетна и валерианова киселини.

Под ръководството на Д. Иванов се извършват и първите изследвания върху състава на българското здравецово масло, българското лавандулово масло и българското масло от *Салвия скларея*.

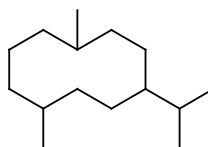
Здравецовото масло е промишлен продукт само в България. Произвежда се чрез воднопарна дестилация на надземната зелена част на здравеца. При обикновена температура маслото представлява смес от течна и кристална част в отношение 1:1. Преди изследванията на Д. Иванов и Ил. Огнянов, проведени през 1952-1958 г., чужди автори намират, че маслото съдържа главно сескитерпенови въглеводороди, но не идентифицират със сигурност нито един.

Д. Иванов и Ил. Огнянов показват, че течната част на здравецовото масло се състои от около 10% терпенови съединения и около 20% сескитерпенови въглеводороди, като идентифицираните индивидуални съединения от двете групи са общо 16. В кислородната сескитерпенова фракция са идентифицирани два алкохола и един нов сескитерпенов кетон (β -елеменон), който обаче според по-нататъшни изследвания на Огнянов е артефакт, образуващ се при лабораторната ректификация на здравецовото масло. В дестилационния остатък от течната част на маслото са намерени парафинови въглеводороди.

Най-значителното постижение при изследванията върху здравецовото масло е решаването на въпроса за структурата на гермакрона – кристалния компонент на маслото. Съвместно с колеги от Химическия институт на Чехословашката академия на науките Д. Иванов и Ил. Огнянов установяват, че гермакронът е един ненаситен кетон с десетатомен въглероден пръстен (**15**). Структурата му е потвърдена (1958 г.) от члена на Чехословашката академия на науките Ф. Шорм и от М. Сухи чрез синтеза на въглеводорода гермакран (**16**), идентичен с въглеводорода, който се получава при пълното хидрогениране на гермакрона.



15



16

Изследвания от Д. Иванов, извършени през 1966-1970 г. с участието на Ил. Огнянов, Р. Влахов и С. Чорбаджиев, показват, че българското лавандулово се различава от класическото френско лавандулово масло главно по по-ниското

съдържание на линалол и линалилов ацетат – основните компоненти, определящи качеството на маслото. Този резултат подтиква към създаване и въвеждане у нас на нови сортове лавандула, с което се постига значително по-добро качество на добиваното масло.

В резултат на пълен химичен анализ на лавандуловото масло са идентифицирани 18 компонента на терпеновата и 8 на сескитерпеновата фракция.

Заедно със С. Чорбаджиев и Р. Влахов Д. Иванов изучава (1968 г.) състава на българското масло от *Салвия скларея*. Идентифицирани са 29 нетерпенови и монотерпенови съединения, повечето от които се съдържат и във френското масло. Установено е, че главен компонент на маслото е линалилов ацетат. В сескитерпеновата въгледородна фракция са доказани 15 съединения.

В масло от босилек Д. Иванов и С. Чорбаджиев идентифицират (1964 г.) някои терпенови алкохоли (линалол, гераниол), евгенол, *p*-цимол и др. В конкретен от акация същите автори установяват (1969 г.) наличие на нормални наситени въгледороди (от C₁₇ до C₂₃) и обсъждат генетичната им връзка с наситени мастни киселини.

Започнати от Д. Иванов и сътрудници, изследванията върху българските етерични масла скоро стават едно от главните направления на изследователската дейност в областта на химията в нашата страна. Освен при Катедрата по органична химия в Софийския университет и в Института по органична химия на Българската академия на науките подобни изследвания се провеждат и на други места. В резултат от 1949 до 1970 г. български автори публикуват над 100 оригинални научни съобщения върху химичния състав на наши естествени ароматични продукти. Широко цитирана в специалната литература, тази значителна научна продукция допринася съществено за повишаване на международния научен престиж на българската наука, за засилване на доверието на чуждестранните потребители към продуктите на нашата етеричномаслена промишленост. В това отношение голяма роля изиграва също проведеният през 1965 г. у нас (в Пловдив) под председателството на Д. Иванов Втори международен конгрес по етерични масла.

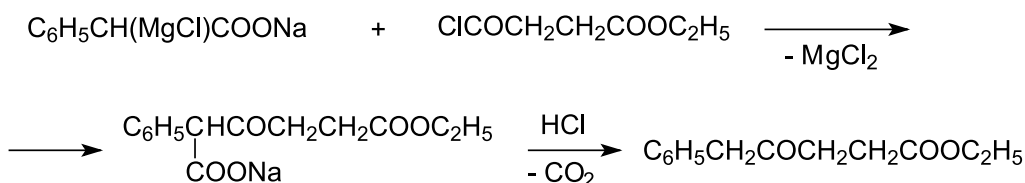
На всички международни конгреси по етерични масла Д. Иванов е авторитетен представител на нашата страна. Неговите доклади по изследвания върху българските етерични масла се посрещат с интерес и се оценяват високо. Той е почетен гост на конгресите в Сан-Паоло (Бразилия, 1971 г.) и Сан Франциско (САЩ, 1974 г.).

* * *

Успоредно с изследванията на Д. Иванов и Ч. Иванов върху структурата на съединенията от групата на дипнопинакона Д. Иванов и А. Стефанова изучават

възможността да се получат дибензилови дикетони, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, чрез взаимодействие на α -хлоромгнезиев натриев фенилацетат с хлориди на дикарбоксилни киселини. Оказва се обаче, че при умерено охлаждане на реакционната смес, последвано от нагряване, реакцията протича ненормално – вместо очакваните дикетони се образуват анхидридите на фенилоцетната киселина и на дикарбоксилната киселина, чийто дихлорид е употребен.

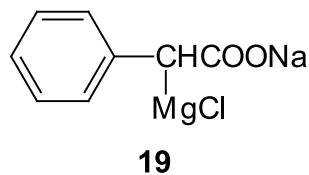
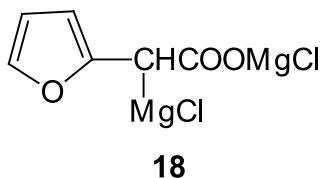
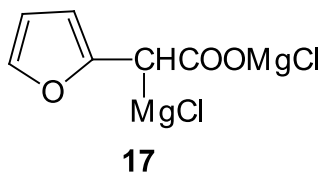
По-гладко се извършва взаимодействието на полифункционалния реактив с естерхлоридите на дикарбоксилни киселини – получават се естерите на съответните оксокарбоксилни киселини. С етиловия естерхлорид на янтарната киселина например е получен етиловият естер на 4-оксо-5-фенилпентановата киселина:



По-късно (1951 г.) Д. Иванов и Н. Мареков намират, че за да се образуват желаните дибензилови кетони, реакцията на α -хлоромгнезиев натриев фенилацетат с дихлоридите на дикарбоксилните киселини трябва да се проведе при охлаждане на реакционната смес до -10°C . Резултатите от осъществените синтези с дихлоридите на оксаловата, малоновата, янтарната, адипиновата и себациновата киселина показват, че добивите на дикетон нарастват с удължаване на въглеродната верига на изходния дихлорид. Най-висок (55%) е добивът на 1,12-дифенил-2,11-додекандион, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, получен от дихлорида на себациновата киселина.

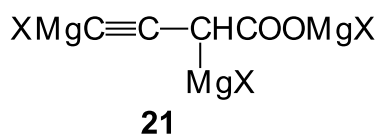
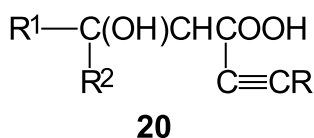
* * *

Развивайки по-нататък (след 1951 г.) изследванията си върху полифункционалните органомгнезиеви реактиви, Д. Иванов създава, при участието на различни сътрудници, нови аналози на α -хлоромгнезиев натриевия фенилацетат. С Д. Шопов получава полифункционален реактив от 2-фурилоцетната (17), а с Н. Мареков – полифункционален реактив от 2-тиенилоцетната (18) киселина. Също с Мареков той показва, че α -хлоромгнезиево производно (19) дава и натриевата сол на бензилсулфоновата киселина.

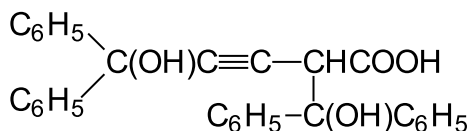


И в трите случая образуването на полифункционалния реактив е доказано по способността му да реагира с кетони (най-вече с бензофенон) до съответната β -хидроксикиселина.

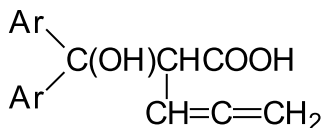
Друго забележително постижение в създаването на полифункционални органомагнезиеви реактиви представляват реактивите, които Д. Иванов и Б. Благоев получават (1960 г.) от карбоксилни киселини с обща формула $R-C\equiv C-CH_2COOH$. Извършени са опити с 3-бутинова ($R=H$), 3-хексинова ($R=C_2H_5$) и 4-фенил-3-бутинова ($R=C_6H_5$) киселина. Под действието на етилмагнезиев бромид, изопропилмагнезиев хлорид или *o*-толилмагнезиев бромид и трите киселини са образували очакваните полифункционални реактиви, които при взаимодействие с карбонилни съединения са дали β -хидроксикиселини от типа **20** – всичките непознати по-рано.



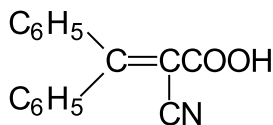
Тъй като полифункционалният реактив от 3-бутиновата киселина (**21**) притежава две реактивоспособни групи, взаимодействието му с бензофенон води до дихидроксикиселината



Изхождайки от сходството на 3,4-пентадиеновата киселина, $H_2C=C=CH-CH_2COOH$, с киселините от типа $R-CH=CHCH_2COOH$, Д. Иванов и Б. Благоев изпитват и нейната способност да дава полифункционален органомагнезиев реактив. Извършените опити потвърждават очакванията им. Полученият с помощта на етилмагнезиев бромид, на изопропилмагнезиев хлорид или на *o*-толилмагнезиев бромид реактив образува с диарилкетони неописани по-рано β -хидроксикиселини (**22**).



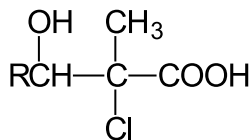
22



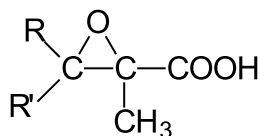
23

През 1962 г. Д. Иванов и Б. Благоев установяват, че цианоцетната киселина също дава полифункционален органомagneзиев реактив, но в етерна среда той проявява много слаба реактивоспособност. Добивът на продукта (**23**) от взаимодействието му с бензофенон – резултат от дехидратацията на очакваната β -хидроксикиселина – е едва 6%. По-късно обаче със самостоятелно изследване Б. Благоев показва, че образуването на полифункционален реактив от цианоцетната киселина и взаимодействието му с бензофенон до киселината **23** протичат много по-гладко (с добив на киселината 74%), когато вместо етер се употреби като разтворител хексаметапол.

Чрез металиране с изопропилмагнезиев хлорид на 2-хлоропропанова киселина, $\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$, през 1968 г. Б. Благоев, М. Момчев, Д. Иванов и В. Илиев получават нов тип полифункционален органомagneзиев реактив – притежаващ в α -положение хлорен атом. Образуването на реактива и взаимодействието му с карбонилни съединения са проведени в смес от етер и тетраhydroфуран. Продукти на реакцията са очакваните β -хидроксикиселини (**24**), а с кетони – глицидни киселини (**25**).



24



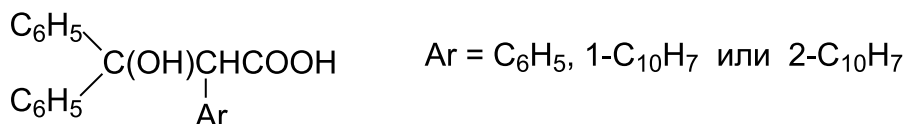
25

* * *

Известно е, че по химични отношения органолитиевите съединения приличат на органомagneзиевите. Имайки предвид това, Д. Иванов провежда след 1954 г. системни изследвания по установяване на възможностите за получаване и препаративно приложение на полифункционални органолитиеви съединения. Заедно с Г. Василев, И. Панайотов и Г. Борисов той показва, че натриевите соли на фенолоцетната киселина и на 1- и 2-нафтилоцетните киселини се превръщат гладко с помощта на органолитиеви съединения в съответните α -литиеви производни:



Те всички са доказани по способността им да се карбоксилират до арилмалонови киселини, а също така и по способността им да реагират с бензофенон до 2-арил-3,3-дифенил-3-хидроксипропанови киселини:

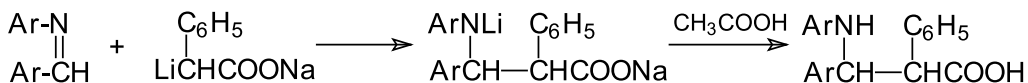


Металирането на натриевите арилацетати е осъществено както с ароматни, така и с мастни органолитиеви съединения. За разлика от полифункционалните органомагнезиеви съединения, които се получават най-добре при използване на вторични или третични алкилмагнезиеви халогениди, получаването на полифункционалните органолитиеви реактиви протича с най-високи добиви под действието на първични алкиллитиеви съединения – *n*-бутил- и *n*-пропиллитий. Обаче с помощта на ароматни органолитиеви съединения, α -литий натриев фенилацетат се получава, само ако се използват ариллитиеви съединения, притежаващи заместител в *орто*-положение (напр. *o*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr}$). Натриевите соли на нафтилоцетните киселини се металират с всички ариллитиеви съединения, независимо от това дали имат или не *орто*-заместител.

Чрез металиране както с мастни, така и с ароматни органолитиеви съединения, полифункционални органолитиеви реактиви образуват също нитрилите на фенилоцетната и на 1-нафтилоцетната киселина.

Проведените от Д. Иванов и сътрудници изследвания показват, че полифункционалните органолитиеви съединения реагират както полифункционалните органомагнезиеви съединения, но – както трябва и да се очаква – те са по-активни и в някои случаи реакционната им способност се различава съществено от тази на халогеномагнезиевите им аналози. Така например с ароматни кетони (най-вече с бензофенон) те дават с високи добиви съответните β -хидроксикиселини, но с енолизиращи се кетони (напр. с ацетофенон) не реагират.

За разлика от хлоромagneзиевия полифункционален реактив, добит от фенилоцетна киселина, α -литий натриевият фенилацетат реагира с шифови бази много по-гладко – с добиви над 60% се получават очакваните 3-ариламинопропанови киселини:



Голяма разлика в реакционната способност на α -литий и α -хлоромagneзий натриевия фенилацетат е установена също при алкилирането им с арилметилхлориди. С бензилхлорид например литиевият реактив дава 2,3-дифенилпропанова киселина, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$, с добив 77%, докато с хлоромagneзиевия реактив добивът е около 30%.

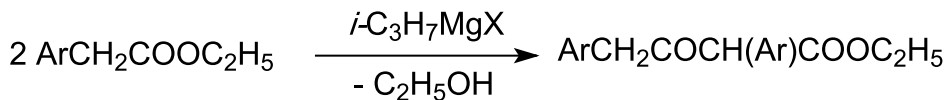
Чрез сравнително изучаване (1961 г.) на взаимодействието на α -литий и на α -хлоромagneзий натриев фенилацетат с естери на карбоксилни киселини Д. Иванов, Н. Мареков и Е. Зидаров показват, че с литиевия реактив реакцията протича по-добре. С естери на монокарбоксилни киселини, R-COOR , и двата реактива реагират както хлоромagneзиевия реактив с хлоридите на монокарбоксилни киселини – получават се смеси от бензилкетон и заместена β -хидроксиглутарова киселина (вж. формулите 1 и 2). Добивът на кетона е винаги по-голям от този на киселината, като с мagneзиевия реактив той е по-малък от добива, който се постига при използване на литиевия реактив.

С естери на дикарбоксилни киселини, $\text{ROOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$, всеки от двата реактива дава също смес от два продукта – естер на съответната оксокарбоксилна киселина, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$ (!), и дибензилов дикетон, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Главен продукт е естерът, като добивът му е по-голям, когато реакцията се проведе с литиев реактив.

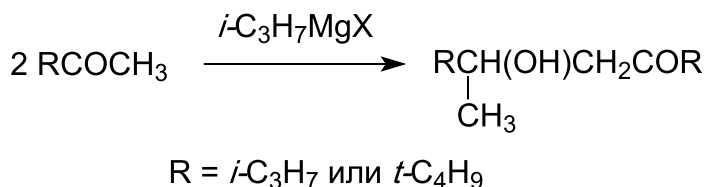
* * *

Освен описаните дотук Д. Иванов извършва и редица други изследвания. С едни от тях той изучава металиращото (депротониращото) действие на гринярови реактиви, с други – химичните превръщания на някои от съединенията, синтезирани с помощта на полифункционален органомагнезиев реактив.

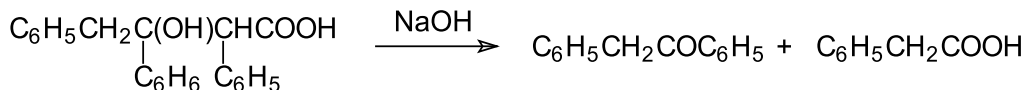
Изпитвайки действието на изопропилмагнезиев хлорид и изопропилмагнезиев бромид върху етиловите естери на фенил- и *p*-хлорофенилоцетна киселина, Д. Иванов и А. Спасов установяват (1930 г.), че вместо очакваните третични алкохоли или α -халогеномагнезиеви производни на естерите, т. е. съответните полифункционални реактиви, се извършва естерна кондензация – получават се етиловите естери на 2,4-диарилоцетни киселини:



По-късно (1935 г.) Д. Иванов и А. Спасов откриват непознатата дотогава способност на органомагнезиеви съединения да предизвикват алдолизация: под действието на вторични или третични гринярови реактиви върху алкилметилкетони, съдържащи обемист алкилов остатък, се образуват β -кетоли:

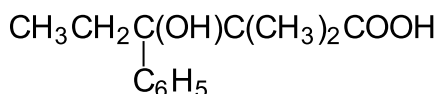


В търсенето на доказателства за структурата на β -хидроксикиселините, получени при изучаване на реакционната способност на полифункционални органомагнезиеви съединения, Д. Иванов и Й. Попов намират (1931 г.), че при кратко нагряване с разреден воден разтвор на натриева основа киселините се разпадат количествено на арилоцетна киселина и кетон (ретроалдолно разпадане). 2,3,3-Трифенил-3-хидроксипутановата киселина например дава фенилоцетна киселина и бензилфенилкетон (дезоксibenзоин):



Реакцията може да се използва и като метод за синтез на дезоксибензоини. Разпадането на 3-монозаместените 2-арил-3-хидроксипропанови киселини, при което се получават алдехид и арилоцетна киселина, протича, както показва Д. Иванов (1933 г.), значително по-трудно – в някои случаи е нужно нагряване в продължение на повече от 10 часа.

След обстойно изучаване на приложимостта на реакцията към различни β -хидроксикиселини Д. Иванов установява (1938 г.), че тя се извършва с всички α -арил- β -хидроксикиселини. От β -хидроксикиселините, които в α -положение имат алкилов остатък, разпадане търпят само тези с два въглеродни остатъка в β -положение, от които поне единият е ароматен. Изключение прави 2,2-диметил-3-хидрокси-3-фенилпентановата киселина:

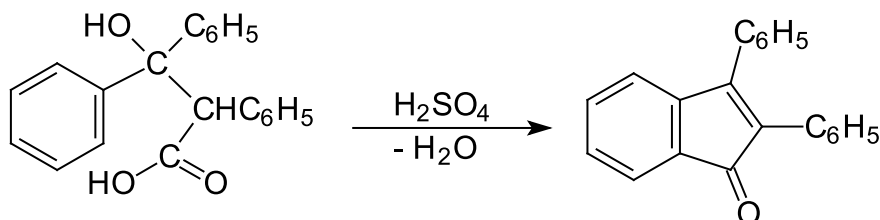




Реч на Д. Иванов пред префекта на област Лион, 1971 г.²⁾

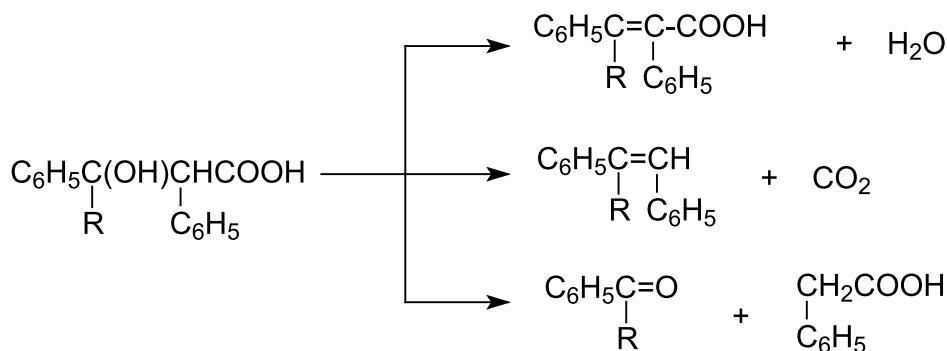
Според автора причината е най-вероятно пространствено пречене.

През 1947 г. Д. Иванов и Ч. Иванов откриват, че под действието на конц. сярна киселина 2,3,3-трифенил-3-хидроксипропановата киселина се превръща с висок добив в 2,3-дифенилинденон:

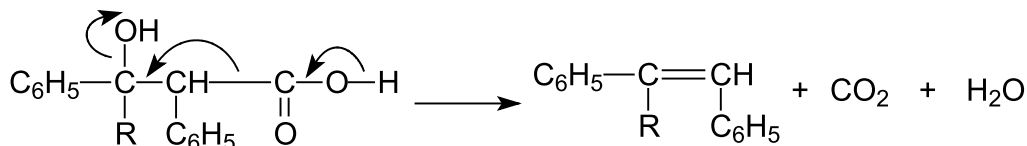


С по-нататъшни изследвания авторите показват, че реакцията е приложима и към други 2,3,3-триарил-3-хидроксипропанови киселини. И тъй като изходните хидроксикиселини са лесно достъпни съединения по реакцията на Иванов, намереното превръщане представлява един метод за синтез на 2,3-диарилинденони, който по простота и удобство превъзхожда описаните в литературата методи.

Съвсем различно се оказва отнасянето на арилзаместените β -хидроксипропанови киселини спрямо оцетен анхидрид. През 1961 г. Д. Иванов, Н. Маревков и Б. Амиджин установяват, че 2,3-дифенил-3-хидроксипропановите киселини търпят при нагряване с оцетен анхидрид три начина на разпадане: дехидратация, дехидратация и декарбоксилиране, и карбонилно разпадане:



Киселините, притежаващи един заместител в β -положение ($\text{R}=\text{H}$) се дехидратират, а тези с два заместителя ($\text{R}=\text{CH}_3$ или C_6H_5) се разпадат карбонилно, като паралелно се дехидратират и декарбоксилират. Експериментални факти дават основание на авторите да приемат, че дехидратацията и декарбоксилирането протичат синхронно:



БЕЛЕЖКИ

1. Този текст принадлежи на проф. Христо Иванов (1916-2004). Материалът е подготвен за печат от неговия син, проф. дхн Иво Иванов, б. ръководител на Катедрата по органична химия на Фармацевтичния факултет на Медицинския университет в София: Prof. Ivo Ivanov, 150A, G.S. Rakovski Str., 1142 Sofia, BULGARIA; E-Mail: ivanov43@gmail.com
2. От архива на проф. Д. Иванов (публикува се за първи път)

БИБЛИОГРАФИЯ

1. G. Vavon, D. Ivanoff. Hydrogénation catalytique et empêchement stérique. Etude de quelques nonanones. – *C. R. Acad. Sci.* **177**, 1923, 453.
2. D. Ivanoff. Condensation du furfural avec les aldéhydes aliphatiques. – *Bull. Soc. chim. France*, [4] **35**, 1924, 1658.
3. D. Ivanoff. Sur la préparation des acides organique par la méthode des organomagnésiens. – *Bull. Soc. chim. France*, [4] **37**, 1925, 287.
4. D. Ivanoff. Sur la préparation des phénols par les dérivés organomagnésiens. – *Bull. Soc. chim. France*, [4] **39**, 1926, 47.
5. D. Ivanoff. Sur la constitution des dérivés organomagnésiens de Grignard. – *C. R. Acad. Sci.* **185**, 1927, 505.
6. D. Ivanoff. Préparation de la benzophenone par les organomagnésiens. Mécanisme de la réaction entre les organomagnésiens et leur dérivés carbonatés. – *C. R. Acad. Sci.* **186**, 1928, 442.
7. D. Ivanoff. Pyrogénéation des carbonates magnésiens mixtes. Méthode de préparation des cétones. – *Bull. Soc. chim. France*, [4] **43**, 1928, 441.
8. D. Ivanoff, A. Spassoff. Sur une méthode de préparation des acides phénylmalonique, *ortho*-chlorphénylmalonique et *para*-chlorphénylmalonique. – *Bull. Soc. chim. France* [4] **49**, 1931, 19.
9. D. Ivanoff, A. Spassoff. Sur une méthode de préparation des acides triaryl-1,2,3-oxy-2-butanoïques. – *Bull. Soc. chim. France*, [4] **49**, 1931, 371.
10. D. Ivanoff, A. Spassoff. Condensation des phénylacétate et *para*-chlorphénylacétate d'éthyle au moyen des halogénures d'isopropyl-magnesium. – *Bull. Soc. chim. France*, [4] **49**, 1931, 375.

11. D. Ivanoff, A. Spassoff. Sur une méthode de préparation des acides phényl-1-(dialcoyl, diaryl ou alcoylaryl)-2,2-oxy-2-propanoïques. – *Bull. Soc. chim. France*, [4] **49**, 1931, 377.
12. D. Ivanoff, J. Popov. Dédoublément des acides -oxysubstitués. Une méthode de préparation de désoxybenzoïnes. – *Bull. Soc. chim. France*, [4] **49**, 1931, 1547.
13. D. Ivanoff, A. Spassoff. Sur la vitesse de dégagement des hydrocarbures engendrés à partir du phénylacétate chloromagnésien et des dérivés organomagnésiens aliphatiques. – *Bull. Soc. chim. France*, [4] **51**, 1933, 619.
14. D. Ivanoff, M. Mihova, T. Christova. Synthèses avec le magnésiens des acides phénylacétique et ortho-chlorophénylacétique et des cétones saturés et éthyléniques. – *Bull. Soc. chim. France*, [4] **51**, 1932, 1321.
15. D. Ivanoff, N. Nicoloff. Synthèses au moyen du phényl-magnésyleacétate de sodium. I. Méthode de préparation d'acides β -hydroxyarylaliphatiques. – *Bull. Soc. chim. France*, [4] **51**, 1932, 1325.
16. D. Ivanoff, N. Nicoloff. Synthèses au moyen du phényl-magnésyleacétate de sodium. II. Méthode de préparation de cétones mixtes benzylées et d'acides β hydroxyglutariques trisubstitués symétriques. – *Bull. Soc. chim. France*, [4] **51**, 1932, 1351.
17. D. Ivanoff, N. Nikoloff. Dédoublément thermique et alcalin des acides β hydroxyglutariques trisubstitués symétriques. – *Bull. Soc. chim. France*, [4] **51**, 1932, 1337.
18. D. Ivanoff, G. Pchénitchny. Influence des substitutions en ortho, mête et para dans les carboxylates organomagnésiens, contenant un atome d'hydrogène labile, sur la réaction avec les réactifs de Grignard. – *Bull. Soc. chim. France*, [5] **1**, 1934, 223.
19. D. Ivanoff, G. Pchénitchny. Synthèses des acides $R-CH=CHCH_2COOH$ et des dérivés organomagnésiens mixtes. – *Bull. Soc. chim. France*, [5] **1**, 1934, 233.
20. D. Ivanoff, A. Spassov. Synthèses au moyen du magnésyl-phenylacetate de sodium (IV). Addition d'oxygène et bromuration. – *Bull. Soc. chim. France*, [5] **2**, 1935, 76.
21. D. Ivanoff. Synthèses au moyen du magnésyl-phenylacetate de sodium.V. Essais avec les dérivés organomagnésiens alliphatiques. – *Bull. Soc. chim. France*, [5] **4**, 1937, 682.
22. D. Ivanoff, A. Spassov. Sur la réaction entre les éther-sels des acides organique et les dérivés organomagnésiens mixtes et plus spécialement le clorure d'isopropylmagnésium. I et II. – *Bull. Soc. chim. France*, [5] **1**, 1935, 1419; [5] **2**, 1935, 816.
23. D. Ivanoff. Sur la constitution de la dypnopinacone de M. Delacre. – *C. R. Acad. Sci.*, **199**, 1934, 729.

24. Д. Иванов, М. Михова, И. п. Петрова. Нови реактиви за превръщането на дипнона в дипнопинакон. – Год. Соф. ун. – Физ.-мат. фак., **31**(1934, кн. 2 – Химия, 199.
25. D. Ivanoff, A. Spassoff. Sur l'action aldolisatrice de dérivés organomagnésiens mixtes secondaires et tertiaires sur quelques cétones. – *Bull. Soc. chim. France*, [5] **2**, 1935, 1435.
26. D. Ivanow, Tsch. Ivanow. Über die Kondensation der a,b-ungesättigten Ketone. I. Mitteil.: Über die Struktur des gewöhnlichen Dypnopinakons von Delacre. – *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **76**, 1943, 988.
27. D. Ivanow, Tsch. Ivanow. Über die Kondensation der a,b-ungesättigten Ketone. II. Mitteil.: Über die Struktur des gewöhnlichen Dypnopinakons von Delacre. Eine neue art der Kondensation. – *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **76**, 1943, 1148.
28. D. Ivanow, Tsch. Ivanow. Über die Kondensation der a,b-ungesättigten Ketone. III. Mitteil.: Über die Struktur des gewöhnlichen Dypnopinakons, der a und b Dypnopinaline und des Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{22}$ von Delacre. Zugleich I. Mitteil. über die Struktur der Derivate des Dypnopinakons. – *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **77**, 1944, 173.
29. D. Ivanoff, Tsch. Ivanoff. Déshydratation des acides b-hydroxypropanoïques aryles-substitués. Méthode de préparation d'indones. – *C. R. Acad. Sci.*, **226**, 1948, 1199.
30. D. Ivanoff, Tsch. Ivanoff, B. Stoïanova-Ivanova. Sur la bromuration du dihydro-méridipnopinacolène et de ses hydrures. – *C. R. Acad. Sci.*, **227**, 1948, 482.
31. D. Ivanoff, Tsch. Ivanoff, B. Stoïanova-Ivanova. Sur la structure de l'hydrocarbure $C_{20}H_{20}$. Transposition rétropinacolinique par déshydrogénation. – *C. R. Acad. Sci.*, **227**, 1948, 535.
32. D. Ivanoff, Tsch. Ivanoff, Chr. Ivanoff. Sur l'autooxydation des cyclohexénols aryl-substitués. Méthode de préparation des triarylbenzènes. – *C. R. Acad. Sci.*, **231**, 1950, 578.
33. D. Ivanoff, Chr. Ivanoff. Analyse de l'essence de térébenthine du Pinus silvestris. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **2** (1), 1949, 41.
34. D. Ivanoff, Tsch. Ivanoff, B. Stoïanova-Ivanova. Sur la structure des déshydro-lutéo- et déshydroisodipnopinacolines. – *C. R. Acad. Sci.*, **231**, 1950, 657.
35. D. Ivanoff, Tsch. Ivanoff, Chr. Ivanoff. Sur la structure de l'isodipnopinacoline- α (albodipnopinacoline) de M. Delacre. – *C. R. Acad. Sci.*, **231**, 1950, 1240.
36. D. Ivanoff, Chr. Ivanoff. Analyse de l'essence de térébenthine du P. nigricans, de l'essence de bois et des colophanes d'origine bulgare. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **3** (1), 1951, 17.
37. D. Ivanoff, D. Chopoff. Synthèses avec le magnésien de l'acide 2-furylacétique. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **5** (2/3), 1952, 29.

38. D. Ivanoff, I. Ognianoff, N. Nicoloff. Sur l'huile de zdravetz bulgare. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **5** (2/3), 1952, 33.
39. D. Ivanoff, Tsch. Ivanoff, B. Stoianova-Ivanova. Indones III: Acide 2,3-diphenyl-indone-trisulfonique. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **4** (2/3), 1953, 29.
40. D. Ivanoff, N. Marécoff. Synthèses au moyen du magnésyl-phenylacétate de sodium et des chlorures d'acides dicarboxyliques aliphatiques. Méthode de préparation de dicétones benzylées. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **4** (2/3), 1953, 41.
41. D. Ivanoff, Chr. Ivanoff, I. Ognianoff. Sur un appareil de dosage de petites quantités d'huiles essentielles dans les matériaux végétaux et plus spécialement dans les fleurs de roses. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **6** (1), 1953, 9.
42. D. Ivanoff, Chr. Ivanoff, I. Ognianoff. Application de la réaction de Rosenthaler pour fixer la fin de la distillation dans la production de l'huile de roses. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **6** (3), 1953, 21.
43. D. Ivanoff, Chr. Ivanoff, I. Ognianoff. Essai pour fixer la fin de la distillation dans la production de l'huile de roses. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **6** (1), 1953, 13.
44. D. Ivanoff, Chr. Ivanoff, N. Nicoloff, I. Ognianoff. Sur l'accélération du repos d'huile brute de menthe-herbe en vu de la stabilisation de l'huile rectifiée. *C. R. Acad. bulg. sci.*, **6** (1), 1953, 25.
45. D. Ivanoff, Tch. Ivanoff, B. Stoianova-Ivanova. Sur la composition de stéaroptène de l'huile de roses bulgare, I. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **6** (1), 1953, 29.
46. D. Ivanoff, Chr. Ivanoff. Sur la conservation des fleurs de roses avant leur hydro-distillations pour la préparation de l'huile de roses. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **6** (3), 1953, 13.
47. D. Ivanoff, N. Marécoff, I. Ognianoff. Sur la composition de l'huile de roses bulgare obtenue par la méthode soviétique. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **6** (3), 1953, 17.
48. D. Ivanoff, Chr. Ivanoff, I. Ognjanoff. Sur une nouvelle méthode de dosage de l'huile essentielle de fleurs de roses. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **6** (3), 1953, 25.
49. D. Ivanoff, Tch. Ivanoff, B. Stoianova-Ivanova. Sur la composition de stéaroptène de l'huile de roses bulgare, II. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **6** (3), 1953, 13.
50. D. Ivanoff, N. Marécoff. Sur la composition de l'huile de roses bulgare. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **7** (1), 1954, 13.
51. D. Ivanoff, G. Vassileff. Synthesen mit α -Lithium-Natriumphenylacetat, gewonnen mittels Aryllithiumverbindungen. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **7** (3), 1954, 29;
52. D. Ivanoff, I. Panajotoff, G. Borissoff. Synthesen mit α -Lithium-Natrium- α -Naphthylacetat, gewonnen mittels Aryllithiumverbindungen. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **7** (3), 1954, 33;
53. D. Ivanoff, N. Marécoff. Synthèses avec le magnésien de l'acide 2-thienylacétique. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **8** (1), 1955, 29.

54. D. Ivanoff, I. Ognianoff. Sur l'huile de zdravetz bulgare II. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **8** (2), 1955, 45.
55. D. Ivanoff, Chr. Ivanoff, N. Marécoff, Il. Ognjanoff. Sur la distillation des alcools et du stéaroptène de l'huile de roses lors de l'hydrodistillation des fleurs de roses. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **7** (3), 1954, 25.
56. D. Ivanoff, Tch. Ivanoff, B. Stoïanova-Ivanova. Sur la composition des hydrocarbures saturés de la cire des fleurs de roses bulgares. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **8** (2), 1955, 33.
57. D. Ivanoff, N. Marécoff, S. Pavlova, L. Ivanova. Dosage chromatographique des hydrocarbures dans l'huile de roses. *C. R. Acad. bulg. sci.*, **8** (4), 1955, 29.
58. D. Ivanoff, I. Panajotoff, G. Borissoff. Synthesen mit α -Lithium-Natrium- β -Naphthylacetat, gewonnen mittels Aryllithiumverbindungen. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **9** (1), 1956, 23;
59. D. Ivanoff, G. Wassileff. Synthesen mit α -Lithium-Natriumphenylacetat, gewonnen mittels Alkylolithiumverbindungen. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **9** (1), 1956, 39;
60. D. Ivanoff, I. Panajotoff, G. Borissoff. Synthesen mit α -Magnesium- α -Naphthylacetonitril und α -Lithium- β -Naphthylacetonitril. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **9** (3), 1956, 21;
61. D. Ivanoff, G. Wassileff. Über eine Methode zur Gewinnung von α,γ -Diphenyl- β -Alkyl- oder Aryl- β -oxybutersäure. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **9** (3), 1956, 29;
62. D. Ivanoff, G. Wassileff. Synthesen mit α -Lithium-Phenylacetonitril. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **10** (1), 1957, 53.
63. D. Ivanoff, Tch. Ivanoff, B. Stoïanova-Ivanova. Sur la composition de stéaroptène de l'huile de roses bulgare, III. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **10** (3), 1957, 193.
64. D. Ivanoff, Il. Ognjanov, V. Herout, M. Horak, J. Pliva, F. Šorm. The structure of Germacrone (Germacrol). – *Chem. Ind.* **1957**, 820.
65. D. Ivanoff, N. Marécoff. Préparation de l' α -magnésyl- β -toluènesulfonate de sodium et quelques synthèses avec. – *Croat. chim. acta*, **29**, 1957, 347.
66. Д. Иванов, Ч. Иванов, Б. Стоянова-Иванова. Върху състава на въглеводородите, изолирани от стеароптен на българско розово масло. – Год. Соф.унив.-Физ.-мат. фак., кн. 2 – Химия, **50**, 1957, 141.
67. D. Ivanoff, I. Ognianoff. Sur l'huile de zdravetz bulgare III. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **11** (5), 1958, 379.
68. I. Panayotov, D. Ivanov. On the Aldehydes in Rose oil. – *Perf. Essent. Oil Record*, **49**, 1958, 231.
69. Il. Ognyanov, D. Ivanov, V. Herout, M. Horak, J. Pliva, F. Šorm. On terpenes. LXXXVIII. The Structure of Germacrone, the Crystalline Consistent of Bugarian „Zdravets“ Oil. – *Coll. Czechosl. Chem. Commun.* **23**, 1958, 2033.

70. Д. Иванов, Г. Василев, Ив. Панайотов, Г. Борисов. Синтези с органолиитиеви съединения, получени чрез заместване на лабилен водороден атом. – Год. Соф. унив. – Физ.-мат. фак., кн. 3 – Химия, **52**, 1957, 1.
71. D. Ivanoff, Chr. Ivanoff, N. Marécoff, Il. Ognjanoff. Sur une méthode de dosage de l'huile essentielle des fleurs de la Rosa Damascena Mill en vue de sa sélection. – *Acta chim. hung.* **14**, 1958, 163.
72. I. Panayotov, D. Ivanov. On the Alcohols in Rose oil. – *Perf. Essent. Oil Record*, **49**, 1958, 678.
73. D. Ivanov, I. Panayotov, S. Tchorbajiev, V. Belitcheva. On the Acids and Esters in Rose Oil. – *Perf. Essent. Oil Record*, **51**, 1960, 609.
74. D. Ivanoff, B. Blagoev. Obtention des composés organomagnésiens polyfonctionnels à triple liaison carbone-carbone et groupe carboxylate et les synthèses qu'ils permettent. I. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **14**, 1961, 63.
75. D. Ivanoff, N. Marécoff, E. Zidaroff. Synthèses au moyen de l'a-magnésyl- et de l'a-lithium-phenylacetate de sodium et des esters d'acides mono- et dicarboxyliques. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **15**, 1962, 487.
76. D. Ivanoff, B. Blagoev. Préparation d'un réactif organomagnésien polyfonctionnel à double liaisons cumulés et groupe carboxyle, appliqué à certaines synthèses. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **15**, 1962, 75.
77. B. Blagoev, D. Ivanoff. Sur la préparation de réactifs polyfonctionnels organomagnésiens à triple liaison carbone-carbone et groupe carboxyle et leur emploi en synthèse. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **16**, 1963, 185.
78. B. Blagoev, D. Ivanoff. Sur la préparation du réactif organomagnésien de l'acide cyanoacétique. – *C. R. Acad. bulg. sci.*, **16**, 1963, 649.
79. D. Ivanoff, N. Marécoff, B. Amidjine. Sur le comportement des acides carboxyliques aryl-substitués β -hydroxylique vis-à-vis de l'hydride acétique à chaud. – *Bull. Soc. chim. France*, **1963**, 1214.
80. D. Ivanoff, B. Blagoev. Sur la préparation de réactifs polyfonctionnels organométalliques à partir des combinaisons du type $R-CC-CH_2COOH$, $RCH=C=CH-CH_2COOH$, $NC-CH_2-COOH$, et leur emploi en synthèse. – *Bull. Soc. chim. France*, **1963**, 1422.
81. D. Ivanoff, S. Tchorbadjieff, Tch. Jordanoff. On the Composition of the Bulgarian Basil Oil. – *Perf. Essent. Oil Record*, **55**, 1964, 11.
82. B. Blagoev, M. Momchev, D. Ivanoff, V. Iliev. Étude sur le réactif organomagnésien de l'acide chloro-2-propionique. – *Bull. Soc. chim. France*, **1969**, 1997.
83. D. Ivanoff, I. Ognyanov, R. Vlahov, S. Tchorbadjiev. On the Composition of Bulgarian Lavender Oil. – *Perf. Essent. Oil Record*, **57**, 1966, 87.
84. S. Tchorbadjieff, D. Ivanov, S. Stefanov. General Characterisation of Bulgarian

Concrete of Robinia pseudoacacia. Composition of the Hydrocarbons. – *Perf. Essent. Oil Record*, **60**, 1969, 181.

85. B. Blagoev, B. Jordanov, D. Ivanoff. Sur la structure de certaines réactifs organomagnésiens polifonctionels. – *Bull. Soc. chim. France*, **1967**, 4657.

PROFESSOR DIMITER IVANOV – LIFE AND SCIENTIFIC WORK

Abstract. The article presents a comprehensive biography of the famous Bulgarian organic chemist Academician Dimiter Ivanov by one of his closest associates, disciple and follower – Professor Christo Ivanov, who succeeded him as Head of the Department of Organic Chemistry at the University of Sofia. The study contains a chronological review of all achievements in the Acad. D. Ivanov's scientific work, which are illustrated with the respective chemical formulae and equations and are accompanied by detailed analysis. Finally, some of D. Ivanov's principal publications are listed.