

# **Über die Lage und die Perspektiven der organischen Chemie in der Volksrepublik Bulgarien**

VON DIMITER IVANOFF

*Festvortrag zur 550-Jahrfeier der Universität Leipzig*

Bulgarien wurde 1878 von der fünfhundertjährigen türkischen Fremdherrschaft befreit. Die erste Hochschule ist 1888 in Sofia gegründet worden und bestand zunächst aus einer historisch-philologischen Abteilung, der 1889 eine physikalisch-mathematische, mit den Lehrfächern Mathematik, Physik und Chemie, angeschlossen wurde. Im Jahre 1904 wurde die Hochschule zur Universität erhoben.

Begründer des Chemischen Instituts und erster Dozent der organischen Chemie war Dr. P. RAJKOFF, der in Leipzig bei KOLBE und WISLIZENUS Chemie studiert hatte. Er promovierte an der Universität Leipzig im Jahre 1888. Das Thema seiner Dissertation lautete: „Über die  $\alpha$ -Methylzimsäure und ihre geometrischen Isomeren.“ Prof. RAJKOFF, ein begeisterter Forscher, hatte bereits als Student zwei Arbeiten in der Chemiker-Zeitung veröffentlicht. In der Hochschule und späteren Universität in Sofia schuf er allmählich die Voraussetzungen für die wissenschaftliche Forschung in Bulgarien und begann, sich selbst auf diesem Gebiete zu betätigen. Ich persönlich habe die große Ehre, sein Nachfolger zu sein.

Die Anzahl der Studenten war damals noch gering; auf ein Semester entfielen etwa zehn Hörer. Sie hatten keine Diplomarbeiten abzuliefern, ebenso auch keine Doktorprüfung abzulegen. Es waren auch wenige Assistenten tätig. Die Diplomprüfung sowie die Promotion nach der Diplomierung wurden erst 1930 eingeführt. Hierzu waren im allgemeinen zwei Jahre erforderlich. Die Anzahl der Doktoranden war gering.

Bis 1944 war das Chemische Institut der Universität Sofia die einzige Lehranstalt für Chemie. Ihre Hörerzahl betrug etwa dreißig je Semester. Heute ist die Anzahl der Studenten und Assistenten auf das Zehnfache angestiegen. Ferner wurden drei Institute für chemische Technologie gegründet, die bald zu einem Institut, dem Chemisch-technologischen

Institut in Sofia, zusammengeschlossen wurden. Es zählt gegenwärtig 700 Studenten pro Semester. Vor sieben Jahren wurde auch am Chemischen Institut der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften eine Sektion für organische Chemie ins Leben gerufen.

Die wissenschaftliche Forschungsarbeit auf dem Gebiete der organischen Chemie wird gegenwärtig von folgenden Stellen geleitet: vom Chemischen Institut der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften (Leiter der Sektion für organische Chemie: korrespondierendes Mitglied der Akademie, Prof. DIMITER IVANOFF; Leiter der Sektion für chemische Technologie der Fette und Lebensmittel: korrespondierendes Mitglied der Akademie Prof. GEORGI RANKOFF), der Universität Sofia (Inhaber des Lehrstuhls für organische Chemie: Prof. DIMITER IVANOFF; Inhaber des Lehrstuhls für organisch-chemische Technologie: Prof. DIMITER SIMOFF), dem Chemisch-technologischen Institut (Inhaber des Lehrstuhls für organische Chemie: Prof. TSCHAWDAR IVANOFF; Inhaber des Lehrstuhls für organische Synthese und hochmolekulare Verbindungen: Prof. PETKO NIKOLINSKI), dem Medizinischen Institut in Sofia (Inhaber des Lehrstuhls für medizinische Chemie: Prof. ALEXANDER SPASSOFF), dem Medizinischen Institut in Plovdiv (Inhaber des Lehrstuhls für Chemie: Dozent ASSEN GALABOFF), dem Veterinärmedizinischen Institut in Sofia (Inhaber des Lehrstuhls für Chemie: Prof. IVAN IVANOFF) und dem Pharmazeutischen Forschungsinstitut beim Ministerium für Volksgesundheit und soziale Fürsorge (Direktor: Dr. LJUBEN ŽELJAZKOV).

Der gegenwärtige Stand der organischen Chemie in Bulgarien soll hier auf Grund der auf diesem Gebiet bisher geleisteten Arbeit veranschaulicht werden.

## I.

### a) Theoretische organische Chemie

Auf diesem Gebiete ist verhältnismäßig wenig gearbeitet worden. Die wesentlicheren Beiträge sind folgende:

1. Retropinakolinumlagerung durch Dehydrierung, von D. IVANOFF, TSCH. IVANOFF und B. STOYANOVA-IVANOVA. Diese Umlagerung wird durch Oxydation mit Salpetersäure oder Brom von Verbindungen der Dipnopinakongruppe ausgeführt.

2. Eine neue molekulare Umlagerung: Umwandlung von Aldehydarylhya-  
zonen in Amidine, von S. ROBEFF, Medizinisches Institut, Sofia. Die Umlagerung erfolgt durch Erhitzen. Sie wird auf eine große Anzahl aromatischer Aldehyde und Hydrazone sowie auf Vinyloge der aromatischen Aldehyde angewandt. Zur Zeit sind Fälle mit sterischer Hinderung in Bearbeitung.

3. Inermolekulare Einwirkung bei organischen Verbindungen, von Dr. N. TÜRÜLKOFF, Medizinisches Institut, Sofia. Auf Grund des Oszillationsmodells der chemischen Bindung werden Betrachtungen über die inermolekulare Einwirkung angestellt, die in der Abweichung der Refraktion, des Dipolmomentes und der Bildungsenergie bei Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen zum Ausdruck kommen. In einigen anderen Arbeiten wird der Einfluß des elektrischen und magnetischen Feldes auf die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen behandelt.

4. Einfluß der Substituenten auf die Zerfallsgeschwindigkeit von  $\beta$ -Oxyglutarsäuren, von A. SPASSOFF. Es werden darin über den Einfluß der Aktivierungsenergie und der Aktionskonstante, als Ausdruck eines sterischen Faktors, auf die Geschwindigkeit der analog verlaufenden Reaktionen Schlüsse gezogen.

5. Über die Bildungsgeschwindigkeit von Kohlenwasserstoffen bei Einwirkung verschiedener Organomagnesiumreagenzien auf Verbindungen mit labilem Wasserstoffatom, von D. IVANOFF und A. SPASSOFF.

6. Versuche zur Klärung der Wechselwirkung zwischen den Hydraziden der Isonikotinsäure- und Cyanessigsäurereihe mit Rücksicht auf ihre tuberkulostatische Wirkung von A. SPASSOFF und S. ROBEFF. Von dem Gedanken der Umazylierung des Komplexes der Dehydrazide I und II mit den Hydraziden dieser zwei Säuren ausgehend, gelangen die Verfasser zu dem Schluß, daß auch bei anderen Verbindungen, die denselben Konfigurationsansprüchen ( $4,8 < N_1N_2 < 5,2 \text{ \AA}$ ) genügen, das Auftreten tuberkulostatischer Eigenschaften erwartet werden kann.

## b) Synthetische organische Chemie

### Strukturanalytische Fragen

1. Feststellung der Struktur von Verbindungen der Dipnopinakongruppe, von D. IVANOFF, TSCH. IVANOFF und Mitarbeitern. Die Dipnopinakonverbindungen sind seit langem von DELACRE dargestellt worden, der sich aber von vornherein über das Wesen der Vorgänge täuschte, denen diese Verbindungen ihre Bildung verdanken, und ihre Struktur durch den Achtatomring bestimmte. Unsere Untersuchungen haben erwiesen, daß diese Verbindungen Triaryl-aryol-Derivate des Cyclohexens und Cyclohexadiens darstellen. Es sind zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten hierüber veröffentlicht worden.

2. Über die isomeren Formen des Benzylphenylosazons und dessen Oxydations- und Reduktionsprodukte, von A. SPASSOFF und Mitarbeitern. Diese Arbeit berichtigt die bisher geltende Konfiguration der syn-

und anti-Benzylphenylosazone, von denen zwei neue Formen gewonnen wurden.

3. Konfiguration der Aldoxime, von N. TÛTÛLKOFF, Medizinisches Institut, Sofia. Diese Arbeit stellt den qualitativen Unterschied im polarographischen Verhalten der syn- und anti-Formen fest, gibt ein neues Verfahren zu deren Bestimmung auf polarographischem Wege an und beweist die Existenz von tautomeren Isomeren.

4. Chromatographische Untersuchungen von geometrischen isomeren Formen, von D. ELENKOFF, Medizinisches Institut, Sofia. Es wird eine Möglichkeit zur Unterscheidung dieser Formen durch Papierchromatographie festgestellt.

#### Rein synthetische Forschungsarbeiten

5. Organometallische Verbindungen: Die Thematik des Lehrstuhls für organische Chemie an der Universität Sofia umfaßt hauptsächlich die Organomagnesiumverbindungen, worüber zahlreiche Arbeiten veröffentlicht wurden. Seit vielen Jahren werden polyfunktionelle Organomagnesiumverbindungen, d. h. solche Reagenzien, hergestellt, die außer der Magnesiumgruppe auch funktionelle Gruppen enthalten, wie Carboxyl-, Cyan- und Sulfogruppe, Äthylenbindung, Ringreste Furyl und Thienyl, wobei analoge Lithiumverbindungen bearbeitet wurden (D. IVANOFF, G. VASSILEFF, I. PANAJOTOFF und G. BORISSOFF). Mit Hilfe dieser Reagenzien wurden mit guter Ausbeute substituierte aliphatische  $\beta$ -Oxysäuren,  $\beta$ -Oxyglutarsäuren,  $\beta$ -Aminosäuren, Malonsäuren u. a. synthetisiert. Die ersten Arbeiten hierüber schrieben D. IVANOFF und A. SPASSOFF. In letzter Zeit wurden derartige Magnesiumreagenzien mit  $\alpha$ -Pikolin, Chinaldin und Acetophenonanil von N. MAREKOV dargestellt. Die Untersuchungen in dieser Richtung nehmen ihren Fortgang. Es werden neue Metallierungsmittel sowie Reagenzien gesucht, die andere funktionelle Gruppen und Elemente, wie Bor, Silizium u. dgl., enthalten, und ihre Anwendung in der Synthese geprüft.

6. Über neue Anwendungen von Magnesium in der organischen Synthese von A. SPASSOFF: Es wurde nachgewiesen, daß Alkohole, Phenole und Acetessigester mit Säurechloriden in Gegenwart von Magnesium glatt acyliert werden. Dieses Verfahren ist für die Acylierung von tertiären Alkoholen besonders gut geeignet.

7. Untersuchungen der Indanongruppe: Von disubstituierten  $\beta$ -Oxysäuren ausgehend wurde ein Verfahren zur Gewinnung von Indanonon ausgearbeitet und deren Sulfonierung von D. IVANOFF, TSCH. IVANOFF und Mitarbeitern untersucht. Später erhielten TSCH. IVANOFF und Mitarbeiter Nitroindanone, Aminoindanone und daraus Azofarb-

stoffe und chlorsulfonierte Produkte. Über die Indanone arbeitet auch Prof. D. DALEV von der pharmazeutischen Fakultät. B. STOYANOVA-IVANOVA stellte Oxyindanone dar; sie arbeitet an einer Methode zur Gewinnung von Polyoxyindanonen. Diese Verbindungen haben östrogene Wirkung.

Bei der Wasserabspaltung von verschiedenen arylsubstituierten  $\beta$ -Oxyglutarsäuren wurden Benzofluorenone gewonnen (Tsch. Ivanoff).

8. Neue Anwendung des Natriumamids in der organischen Synthese von A. SPASSOFF und S. ROBEFF: In Gegenwart von Natriumamid kondensieren die aromatischen Anile leicht mit den aktiven Methylenwasserstoffatomen der Phenylelessigsäure, wobei, je nach den Bedingungen, Triarylglutarsäure und  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -aryl- $\beta$ -N-aminopropionsäuren neben  $\beta$ -Aryl- $\alpha$ -phenylzimtsäure und manchen basischen Produkten mit recht interessanter Struktur gewonnen werden. Ihrem Mechanismus nach stellt diese Kondensation eine Tschitschibabinsche Reaktion in der Azomethingruppe der Anile dar. Es wurde festgestellt, daß die verschiedenen parallelen Reaktionen in Abhängigkeit von den Bedingungen genügend differenziert verlaufen können, so daß die daraus gewonnenen Produkte eine befriedigende Ausbeute liefern.

9. Synthese von Estern der  $\beta$ -Aminosäuren aus Hydramiden oder Schiff'schen Basen und Arylessigestern in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid von Doz. B. KURTEFF, N. MOLLOFF und Mitarbeitern (Universität Sofia): Es wurde zum ersten Male festgestellt, daß das wasserfreie Aluminiumchlorid die Anlagerung von Arylessigestern an Azomethindoppelbindungen von Hydramiden und Schiff'schen Basen katalysiert, wodurch befriedigende Ausbeuten an  $\beta$ -Aminoestern erhalten werden. Das Verfahren ist äußerst leicht anzuwenden. Ferner wurde auch die Umwandlung der erhaltenen neuen  $\beta$ -Aminoester in Glyoxalidon- und Dihydrouracilderivate erforscht. Die Untersuchungen auf diesem Gebiet gehen weiter. Die letzten Untersuchungen der Verfasser sind auf die Klärung der Rolle des Aluminiumchlorids sowie auf die Feststellung der Konfiguration von  $\alpha,\beta$ -Diaryl- $\beta$ -aminopropionsäuren gerichtet, die nach dieser oder anderen Methoden gewonnen werden.

10. Komplexverbindungen von aromatischen Aminen der Chromat- und Bichromatreihe bei komplexbildenden Kationen des Kadmiums, Kupfers und Nickels von M. GENTSCHOFF und seinen Mitarbeitern I. POŽARLIEV und G. DIMOV (Medizinisches Institut, Sofia): Es wurde eine Gesetzmäßigkeit festgestellt, wonach die Koordinationszahl des Kations in den isolierten kristallinen Substanzen, ungeachtet des Komplexbildungskations und der Eigenschaft des aromatischen Amins, durch das Anion des Bichromats bzw. Chromats bedingt ist. Sie beträgt

beim bichromaten Anion 4 und beim chromaten Anion 2. In engem Zusammenhang mit der Synthese dieser Komplexverbindungen wurde auch die katalytische Wirkung des gebundenen Komplexbildungskations untersucht. Es wurden neue Verbindungen erhalten und einige verhältnismäßig einfache Methoden zur Darstellung bekannter Verbindungen mitgeteilt. Ein besonderes Interesse stellt das katalytisch gewonnene Dioxydibenzylhydrazin dar, welches einen ausgesprochenen antituberkulösen Effekt gezeigt hat.

11. Erforschung der Wechselwirkung von Jodchlor mit Äthylenkohlenwasserstoffen (Chlorierungswirkung des Jodchlors, Retropinakolinumlagerung von  $\alpha$ -Chlorjodderivaten unter der Einwirkung von Chlorjod) von M. HAIMOVA, Universität Sofia.

12. Untersuchungen auf dem Gebiete des Uracils: Bromierung von Uracil und seinen Homologen in alkoholischem Medium; Gewinnung und Umwandlung von Dihydro- und 2-Thiodihydrouracil, Dehydrierung von Dihydrothiouracil zu Uracil durch alkalische Polysulfide, von B. KURTEFF und Mitarbeitern, Universität Sofia. Die Untersuchungen dienen dem Zweck, die Kenntnis dieser Verbindungsgruppen zu erweitern und zur Gewinnung neuer Vertreter dieser Gruppen beizutragen, die wahrscheinlich eine Heilwirkung besitzen.

13. Prof. D. SIMOFF führte mit seinen Mitarbeitern ausführliche Untersuchungen in der Phentiazingruppe durch (Halogenierung, Oxydierung, Nitrierung, Aminierung usw.). Manche der gewonnenen Verbindungen haben sich als physiologisch aktiv erwiesen.

14. Dozent CHR. IVANOFF führte Synthesen mit Hilfe von Cyan-cycloheptanon durch, indem er das Äthylanilinlithium in der Cycloheptanonsynthese nach ZIEGLER ersetzte. Von diesem  $\beta$ -Ketonitril ausgehend, erhielt er 5-Amino-3,4-pentamethylen-pyrazol und 5-Amino-2,3-pentamethylen-furan. Diese Untersuchungen wurden im Jahre 1954 im Institut für Organische Chemie an der Universität Leipzig ausgeführt.

Derselbe Autor hat mit G. VASSILEFF eine einfache Methode zur Darstellung einiger 1,3-Diarylpropanole-(2) durch Kondensation von Aryllithiumverbindungen mit Epichlorhydrin ausgearbeitet.

15. D. IVANOFF und CHR. IVANOFF zeigten, daß RANEY-Nickel den Molekülen organischer Verbindungen, die ihrer Struktur nach mit Schwefel-farbstoffen zusammenhängen, den Schwefel entzieht. Diese Desulfurierung von Schwefelfarbstoff führt zu einfachen, leicht identifizierbaren Verbindungen. Auf diese Weise werden Angaben über das strukturell komplizierte Molekül dieser Farbstoffe gewonnen werden können.

16. CHR. IVANOFF synthetisierte ebenfalls mit guter chemischer und radiochemischer Ausbeute Phenylalanin-1-C<sup>14</sup>. Dies ist die erste in

Bulgarien ausgeführte Arbeit mit radioaktiven Isotopen. In einem anderen Laboratorium wird mit radioaktivem Jod gearbeitet. Nach Fertigstellung des Reaktors in Sofia in der nächsten Zukunft wird die Anwendung von Isotopen in der Synthese eine Erweiterung erfahren.

### Synthese neuer Heilmittel und Fungizide

17. Gewinnung von Oxyschiffschen Basen aus aromatischen Aldehyden mit Chloralammoniak, Bromalammoniak und Diphenylacetaldehydammoniak, von A. SPASSOFF und I. IVANOFF.

Manche dieser Verbindungen weisen einen hypnotischen Effekt auf.

18. Furfurylierte Sulfanylamide, von TSCH. IVANOFF und Mitarbeitern.

19. Äther bzw. Ester von p-Oxy- bzw. p-Carboxy-p'-amino-biphenyl, von TSCH. IVANOFF und I. PANAJOTOFF. Diese Verbindungen haben wahrscheinlich eine tuberkulostatische Wirkung. Es werden Verbindungen auch mit canzerostatischer Wirkung gesucht (TSCH. IVANOFF und A. SPASSOFF).

20. Phosphorverbindungen: Wechselwirkung von Alkylophosphiten mit Aldehyden u. a., von M. KYRILOFF, Universität Sofia. Es wird von diesen Verbindungen eine fungizide Wirkung angenommen. Derselbe Autor arbeitet mit LUCENKO an der Moskauer Universität über phosphoryliertes Chlorvinylketon. D. IVANOFF und D. BORISSOFF untersuchen die Addition der Arylphosphonsäuren an eine aktivierte Doppelbindung.

21. Kondensation von Sulfanylamiden mit Estern der Isothiocyanäure, von I. IVANOFF, Veterinärmedizinisches Institut, Sofia. Die gewonnenen Verbindungen zeigen eine gewisse Heilwirkung.

### Organisch-analytische Arbeiten

22. Polarographische Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen durch Desulfurierung mit RANEY-Nickel, von A. TRIFONOFF, Chemisches Institut der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, und TSCH. IVANOFF.

23. Versuche zur Feststellung, zum Nachweis und zur Isolierung von aromatischen Aldehyden in Gemischen mit anderen Carbonylverbindungen durch Chloralhydrat und Ammoniak, von A. SPASSOFF und I. IVANOFF. Hierzu werden die bei der Kondensation erhaltenen Oxyschiffschen Basen ausgenutzt; sie kristallisieren gut und haben scharfe Schmelzpunkte. Unter denselben Bedingungen reagieren die aliphatischen Aldehyde und Ketone nicht, so daß die Methode eine differenzierte Aufdeckung von aromatischen Aldehyden zuläßt

24. Oxydation aromatischer Amine mit Mangandioxyd, von M. GENTSCHEFF, Medizinisches Institut, Sofia. Es werden neue Farbreaktionen für einzelne aromatische Amine und manche ihrer Isomeren angegeben.

### c) Chemie der Naturstoffe

1. Ätherische Öle. Seit einigen Jahren beschäftigen sich D. IVANOFF und Mitarbeiter mit systematischen Untersuchungen der bulgarischen ätherischen Öle, hauptsächlich mit dem Rosen- und dem Zdravetzöl. Die Untersuchungen gelten der Zusammensetzung der Öle, den Methoden ihrer quantitativen Bestimmung im Pflanzenmaterial, der Technologie ihrer Gewinnung usw.

D. IVANOFF, TSCH. IVANOFF und B. STOYANOVA-IVANOVA untersuchten z. T. die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe im Stearopten des Rosenöls sowie im Wachs der Rosenblüte und identifizierten eine gewisse Anzahl von Vertretern. Im flüssigen Teil des Öles (Eläopten) wurden 6 Aldehyde, 2 Alkohole und 2 Ester als Mikrokomponenten nachgewiesen. D. IVANOFF und I. OGNJANOV fanden im Zdravetzöl zahlreiche Verbindungen, von denen manche bisher unbekannt waren und andere in der Natur noch nicht angetroffen wurden. Dieselben Autoren stellten, in Zusammenarbeit mit V. HEROUT, M. HORÁK, J. PLIVA und F. ŠORM von der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, den strukturellen Bestand des starren Teiles dieses Öles, Germacrol, fest, der ein Keton mit zehngliedrigem Ring darstellt und von ihnen Germacron genannt wurde. I. OGNJANOV, V. HEROUT, M. HORÁK und F. ŠORM stellten auch die Struktur des Ketons  $\beta$ -Elemenon fest, das sich in demselben Öl befindet.

Aus dem ätherischen Öl der Steinbibernelle (*Pimpinella saxifraga*) wurde ein neues Azulen isoliert, genannt Saxazulen. Das Öl ist von starker spasmolytischer Wirkung (Dr. VALŮ IVANOFF und L. IVANOVA vom Pharmazeutischen Forschungsinstitut). Untersuchungen über andere bulgarische ätherische Öle stehen in Aussicht.

Es werden auch die Wachse in den Schalen der Frucht einiger Poimoidenarten (Äpfel, Birnen, Quitten) von TSCH. IVANOFF und B. STOYANOVA-IVANOVA untersucht.

2. Öle und Fette: Auf diesem Gebiet arbeiten schon lange G. RANKOFF und Mitarbeiter. Es wurde eine Methode zur Elaidinierung von Ölen durch Erhitzen mit Schwefel entwickelt, wobei gleichzeitig Verseifung, Bleichung und Gewinnung fester Säure erzielt wird. Es wurden auch andere Elaidinierungsmittel, z. B. Alkylnitrite und Selen, angewandt, und zwar nicht nur bei Ölen, sondern auch bei Erucasäure und Ricinolsäure. Andere Untersuchungen sind der Struktur der Glyceride

und ihren ungesättigten Fettsäuren gewidmet, die eine aktivierte Methylengruppe enthalten. Es wurde auch das Fett von *Citellus citellus* im Hinblick auf den Winterschlaf und die klimatischen Bedingungen erforscht. Des weiteren wird nach Methoden zur Steigerung der Trocknungsfähigkeit der halbtrocknenden Öle gesucht.

3. Alkaloide und Glykoside: a) Alkaloide. Dozent ASS. GALABOFF und Mitarbeiter vom Medizinischen Institut in Plovdiv gaben qualitative und quantitative Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung von Alkaloiden an. Er verwendet hierbei organische Reagenzien, wie Bromkresolpurpur, Tropeolin 00. Es wurden auch neue farbige Fällungsreaktionen zur quantitativen Bestimmung vorgeschlagen.

Im Pharmazeutischen wissenschaftlichen Forschungsinstitut wurde eine neue Methode zur Synthese von Ephedrin und ephedrinartigen Verbindungen entwickelt. Auf der Grundlage des Alkaloids Harmin wurden 14 Derivate synthetisiert, die interessante pharmakologische Eigenschaften besitzen. Auch aus dem Alkaloid Cytisin wurden Derivate gewonnen und aus dem Gemeinen Schneeglöckchen (*Galanthus nivalis*) ein neues Alkaloid, genannt Nivalidin, isoliert. b) Glykoside. Aus in Bulgarien wildwachsenden Kräutern wurden mehrere Furocumarine isoliert, davon eines, genannt Silerin, aus *Siler trilobum*. Aus *Carum Carvi* wurde ein kristalliner Stoff von hoher hypotonischer Wirkung gewonnen.

Die Untersuchungen über die Alkaloide und Glykoside werden fortgesetzt. Die Struktur der neugewonnenen Stoffe und Verbindungen soll bestimmt werden.

4. Eiweißstoffe: Tsch. IVANOFF und Mitarbeiter untersuchen die Mikrostruktur pflanzlicher Eiweiße (Prolamine). Diese Untersuchungen über Eiweißstoffe sollen erweitert werden.

5. Erdöl: In Bulgarien wurden Erdölvorkommen aufgeschlossen. Mit der Untersuchung der sehr originellen Zusammensetzung des Erdöls beschäftigen sich D. SCHOPOFF und Mitarbeiter im Chemischen Institut der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften. Das Erdöl enthält keine Ligroinfraktion. Sie fällt aber beim Kracken der sonstigen Erdölfractionen an. Die entsprechenden Untersuchungen führen D. SCHOPOFF, CHR. DIMITROV und Mitarbeiter. CHR. DIMITROV untersucht die Kinetik der Kontaktumwandlung alkylaromatischer Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumsilikat-katalysatoren.

#### d) Chemie der hochmolekularen Stoffe

1. Neue Alkydharze, gewonnen aus dem Anhydrid der 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure und Glycerin, von G. RANKOFF und

A. POPOFF. Dieses strukturell komplizierte Anhydrid wird an Stelle von Phthalsäureanhydrid verwendet. Die erhaltenen Harze unterscheiden sich in ihren Eigenschaften zum Teil von den Harzen des Phthalsäureanhydrids.

Die nachstehend angegebenen Untersuchungen führte P. NIKOLINSKI aus.

2. Untersuchung der mit der Synthese von Chloroprenkautschuk verbundenen Fragen, z. B. Entwicklung eines Verfahrens zur Trennung der Acetylenpolymeren; Untersuchungen über die Stabilisierung des Chloroprens und dessen Polymeren mit Hilfe von Stickstoffoxyden und Nitroverbindungen; Untersuchungen des Inhibitionsmechanismus der Chloroprenpolymerisation usw.

3. Synthese von Nitroalkoholen, Nitroolefinen und Nitrodiolefinen bzw. der entsprechenden Aminoderivate mit Rücksicht auf die Untersuchung der Polymerisationsfähigkeit dieser Verbindungen.

4. Untersuchung der mit der Plastizität des Kautschuks verbundenen Fragen. Verfahren zur Bestimmung des freien Schwefels im Kautschuk. Fixierung der Molekularorientierung bei der Vulkanisation u. a.

Die Arbeiten unter 5, 6, 7 und 8 wurden von W. KABAIVANOFF und M. MICHAÏLOFF (Lehrstuhl für hochmolekulare Verbindungen) durchgeführt.

5. Es wurde das Cyanhydrin von  $\gamma$ -Ketobutanol gewonnen, das bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in Anwesenheit von Natriumacetat sich in das Isomere 1-Acetoxyd-3-cyanbuten umwandelt, womit der erste Abschnitt der Gewinnung von 2-Cyanbutadien aus  $\gamma$ -Ketobutanol abgeschlossen ist.

6. Es wurde ein Verfahren zur Isolierung des Methylvinylketons durch entsprechende Wasserabspaltung ausgearbeitet. Die Mängel der Verfahren von WOHL und PRIL konnten beseitigt werden.

7. Es wurde ein modifiziertes Verfahren zur Gewinnung von Acetoncyanhydrin aus Aceton und Cyanwasserstoff ausgearbeitet. Das Produkt wird unmittelbar in der Reaktionsmischung gewonnen. Das Wassermedium wird durch Methanol ersetzt, wodurch die Ausbeute von 77–78% auf 94–95% d. Th. erhöht und mancher Arbeitsgang gespart werden konnte.

8. Es wurde der Einfluß der Temperatur auf den Verlauf der heterogenen Aminierung von Chlorkautschuk mit wäßrigem Ammoniak im Temperaturbereich von 95–145° untersucht und der Mechanismus der bei diesem Aminierungsverfahren eintretenden Reaktionen verfolgt.

9. Erforscht wurde die Kondensation von Ketonen mit Formaldehyd, von Pentaerythrit mit Diphenensäure und von Terpenphenolen mit

Formaldehyd, wobei neue Harze gewonnen werden konnten. Es wurde die Kinetik deren Gewinnung untersucht.

1. Dr. I. PANAJOTOFF — Über Polyesterharze (hauptsächlich Suche nach neuen modifizierenden Mitteln und neuen Katalysatoren für die Polymerisation und Kopolymerisation von Olefinen); 2. M. MICHAÏLOFF — Über Epoxydharze (Substitution der Phenolkomponente durch Ligninphenole); Über Terpenphenole (für die Lackindustrie); 3. V. KABAI-VANOFF — Gewinnung von Lävulinsäure aus Holzabfällen und Umwandlung derselben in polymerisierbare und kondensierbare Verbindungen; 4. P. NIKOLINSKI — a) Impfung des Chloroprenkautschuks mit Kohlenwasserstoffgruppen; b) Untersuchungen über den Charakter der Bindungen bei der Vulkanisierung von Chloroprenkautschuk und Carboxylatkautschuk mit Metalloxyden; c) Gewinnung von 2-Methyl- und 2-Äthylbutadien aus Furfurol.

Aus der kurzen Übersicht geht deutlich hervor, daß die wissenschaftliche Forschungsarbeit in Bulgarien in den letzten Jahren auf allen Gebieten der organischen Chemie einen beträchtlichen Aufschwung genommen hat. Ich erinnere hier an die theoretische Chemie, synthetische Chemie, an die Chemie der organischen Naturstoffe (ätherische Öle, Fette und Öle, Alkaloide und Glykoside), an die Eiweißstoffe, an die Arzneimittelsynthese und an die Polymeren. Manche der Untersuchungen befinden sich noch im Anfangsstadium. Eine wesentliche Verbesserung und Bereicherung erfuhr die Forschungsweise durch die Einführung und Anwendung neuer, moderner Untersuchungsmethoden.

*Sofia, Physikalisch-mathematische Fakultät der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Oktober 1959.