

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՐ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
АКАДЕМИЯ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

Զ Ե Կ Ո Ւ Յ Ց Ն Ե Ր
Д О К Л А Д Ы

XXV, № 5

1957

Խմբագրական կոլեգիա

Գ. Ս. ԴԱՎԹՅԱՆ, ՀՍՍՐ ԳԱ ակադեմիկոս,
Ա. Լ. ԹԱԽՏԱԶՅԱՆ, ՀՍՍՐ ԳԱ թղթակից անդամ,
Վ. Հ. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ, ՀՍՍՐ ԳԱ ակադեմիկոս
(պատ. խմբագիր), Վ. Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Լ. ՄՆԶՈՒ-
ՅԱՆ, ՀՍՍՐ ԳԱ ակադեմիկոս, Ա. Գ. ՆԱԶԱՐՈՎ,
ՀՍՍՐ ԳԱ թղթակից անդամ, Մ. Մ. ՋՐԱՆՇՅԱՆ, ՀՍՍՐ
ԳԱ ակադեմիկոս (պատ. խմբագրի տեղակալ):

Редакционная коллегия

В. А. АМБАРЦУМЯН, академик АН АрмССР
(отв. редактор), Г. С. ДАВТЯН, академик АН
АрмССР, М. М. ДЖРБАШЯН, академик АН
АрмССР (зам. отв. редактора), В. О. КАЗАРЯН,
А. Л. МНДЖОЯН, академик АН АрмССР,
А. Г. НАЗАРОВ, чл.-корресп. АН АрмССР,
А. Л. ТАХТАДЖЯН, чл.-корресп. АН АрмССР.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՐ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՀՐԱՏԱՐԱԿԶՈՒԹՅՈՒՆ

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹԻՈՒՆ

Շինարարական տեխնիկա

էջ

Հ. Ա. Առաքելյան — Խոշոր բլուրային շարվածքի կարանները շաղախով լցնելը
վերրացիայով 237

Օրգանական քիմիա

Վ. Գ. Ազատյան — Բենզոլի ածանցյալների ալկիլումը մետաղական ալյումին-
նիումի ներկայութեամբ 235

Ֆիզիկական քիմիա

Լ. Ն. Տեր-Մինասյան — 4-դիբուտիլումինոբուտանոն-2-ի էլեկտրավերականգ-
նումը 243

Բիոքիմիա

Մ. Ա. Տեր-Վարապետյան, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս, Գ. Ս. Հարությունյան և
Ս. Լ. Մխիթարյան — Ազոտային սնման անօրդանական և օրգանական աղբյուրների
նշանակությունը շաքարասնկային օրգանիզմների աերոբ բազմացման ընթացքում 247

Գ. Ո. Քամալյան, Ա. Ա. Կոստանյան և Ա. Ա. Մնացականյան — Մի քանի
բիոգեն ամինների ազդեցությունն արյան սպիտակուցային ֆրակցիաների փոփո-
խության և ազլյուտինինների առաջացման վրա: Հաղորդում II 253

Ագրոքիմիա

Ա. Շ. Դալստյան — Պարարտանյութերի ազդեցությունը կատալազայի ակտի-
վության վրա հողի մեջ 261

Դեղագործական քիմիա

Ա. Լ. Մնջոյան, ՀՍՍՍ ԳԱ ակադեմիկոս, և Հ. Ա. Հարոյան — Հետազոտու-
թյուն ֆուրանի ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում XVII 267

Ա. Լ. Մնջոյան, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Մ. Թ. Գրիգորյան
և Ի. Ա. Մարգարյան — Հետազոտություն ֆուրանի ածանցյալների բնագավառում:
Հաղորդում XVIII 277

Միջատաբանություն

Ս. Ա. Վարդիկյան — Երկրաչափ թիթեռի նոր տեսակ Ortholitha Hb. (Lepi-
doptera, Geometridae) սեռից Հայկական ՍՍՌ-ից 281

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Строительная техника

- А. А. Аракелян* — Заполненное раствором шва кладки из крупных блоков вибрированием 227

Органическая химия

- В. Д. Азатян* — Алкилирование производных бензола в присутствии металлического алюминия 235

Физическая химия

- Л. Е. Тер-Минасян* — Электровосстановление 4-дибутиламинобутанона-2 . 243

Биохимия

- М. А. Тер-Карапетян*, академик АН АрмССР, *Г. С. Арутюнян* и *С. Л. Мхитарян* — Значение неорганических и органических источников азотистого питания при аэробном размножении дрожжевых организмов. 247

- Г. В. Камалян*, *А. А. Костанян* и *А. А. Мнацаканян* — Влияние некоторых биогенных аминов на сдвиги белковых фракций крови и стимуляцию образования агглютининов. Сообщение II 255

Агрохимия

- А. Ш. Галстян* — Влияние удобрений на активность каталазы в почве . 261

Фармацевтическая химия

- А. Л. Мнджоян*, академик АН АрмССР, и *А. А. Ароян* — Исследование в области производных фурана. Сообщение XVII 267

- А. Л. Мнджоян*, академик АН АрмССР, *В. Г. Африкян*, *М. Т. Григорян* и *Э. А. Маркарян* — Исследование в области производных фурана. Сообщение XVIII 277

Энтомология

- С. А. Вардилян* — Новый вид пяденицы из рода *Ortholitha* Hb. (Lepidoptera, Geometridae) из Армянской ССР 281

СТРОИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА

А. А. Аракелян

Заполнение раствором шва кладки из крупных блоков
вибрированием

(Представлено А. Г. Назаровым 15.7.1957)

Обычные методы возведения кладки из крупных блоков имеют определенные недостатки и не могут полностью обеспечить прочность и плотность раствора в швах. Возведение кладки из крупных блоков осуществляется согласно ТУ 106—55 (1).

За время установки и выравнивания верхнего блока раствор, нанесенный на поверхность нижнего блока, может быстро загустевать вследствие водоотсасывания. Это ведет к нарушению сцепления раствора с блоками и существенному снижению монолитности кладки.

В целях ликвидации этих недостатков на строительстве в Армянской ССР для возведения кладки из крупных блоков стали применять метод заливки швов кладки раствором литой консистенции.

Как только монтаж первого (нижнего) ряда кладки из крупных блоков заканчивается, устанавливается насухо второй (верхний) ряд блоков и выравнивается по уровню и отвесу. После этого через вертикальные швы блоков заливается литой раствор, который под собственным напором просачивается в горизонтальные швы блоков.

Опыты показывают, что при обычном методе возведения кладки из интенсивно водопоглощающих штучных камней, сцепление камня с раствором получается сравнительно высокое в случае применения растворов литой консистенции (2).

Вязкость литого раствора очень низкая, поэтому под влиянием адсорбции пористого камня цементное тесто в состоянии глубже заходить между гребенками поверхности камня. Этим самым увеличивается величина площади контакта камня и раствора, ведущая к увеличению сцепления.

При пластических же растворах вследствие их большой вязкости величина площади контакта получается значительно меньшей, следовательно и меньше сила сцепления камня с раствором.

Однако прочность и плотность самого раствора, которые имеют в целом определенное значение для монолитности и долговечности кладки, при литой консистенции сильно снижаются. Правда, лишняя вода из раствора литой консистенции отсасывается пористыми камнями.



ми, но все же раствор чувствительно теряет свою прочность и плотность по сравнению с прочностью и плотностью раствора пластичной консистенции, так как уплотнение раствора литой консистенции после отсоса воды вовсе не происходит пропорционально объему отсосанной камнями воды.

Ниже, в табл. 1, приведены результаты экспериментальных работ, подтверждающие высказанное положение.

Кубики размерами $7 \times 7 \times 7$ см изготавливались из растворов пластичной (погружение конуса СтройЦНИЛ 9—10 см) и литой (погружение облегченного конуса весом 250 г—12 см) консистенции на пористом основании (туфовые плитки с водопоглощением 10—12%), хранились в воздушных условиях ($t = 18 \pm 2^\circ\text{C}$ и $p = 75 \pm 5\%$) и испытывались на сжатие после 28-дневного твердения.

Марка портландцемента, примененного в растворах— „200“. Из данных табл. 1 вытекает, что прочность растворов пластичной консистенции примерно в 2 раза и плотность (объемные веса) примерно на 7—10% больше, чем соответственно у растворов литой консистенции. А объемные изменения получаются чувствительно больше у растворов литой консистенции.

Очень часто объемные изменения литого раствора могут вызывать отрыв его от поверхности блоков, чем нарушается монолитность кладки.

Литой раствор от поверхности верхнего блока или штучного камня не будет отрываться лишь в том случае, если капиллярная сила, возникающая в камнях при их отсосе влаги, будет достаточна для прилипания раствора к поверхности камня или блока. Однако в этом случае плотность раствора в контактных зонах увеличится, а в средних частях шва сильно уменьшится, т. е. получается неравнопрочный и неодинаковый плотный шов по толщине.

Но, как известно, отсасывающая сила пористого камня зависит от вида породы и не всегда бывает достаточной, тем более в осенних и весенних сезонах строительства, когда стеновые блоки или камни бывают влажные, не говоря уже о зимней кладке, где вовсе запрещается применение литого раствора.

Таким образом требуемое качество кладки, особенно из крупных блоков, возводимой с применением раствора литой консистенции, обеспечить полностью нельзя, тем более, что качество самого раствора сильно ухудшается (см. табл. 1). Помимо этого седиментация раствора литой консистенции происходит настолько быстро, что необходимо бывает раствор на строительстве перед применением непрерывно перемешивать. Качество раствора обуславливается не количеством оставшейся в нем воды (после отсоса пористыми камнями), а количеством той воды, которая вносится в раствор в начале затворения замеса. Это доказывают также опыты М. З. Симонова (³). Поэтому в целях полного обеспечения качества кладки из крупных блоков следует применять раствор не литой, а пластичной консистенции, но с обязательным применением вибрации для заполнения швов раствором.

Таблица 1

Показатели растворов пластичной и литой консистенций

Наименование песка, примененного в растворах	Расход вяжущих материалов в кг на 1 м³ затвердевшего раствора при консистенции				Объемный вес раствора (в т/м³)				Объем кубиков затвердевш. раствора при консистенции		Отношение объемов затвердевших растворов литой и пластичной консистенций	Прочность при сжатии после 28 дн. хранен. растворов при консист.	
	пластичной		литой		свежего, при консистенции		затвердевшего, при консистенции		пластичн.	литой		пластичн.	литой
	цемент	извест. шлам	цемент	извест. шлам	пластичн.	литой	пластичн.	литой					
Кварцевый речной	50	194	46,5	180	1,99	1,83	1,80	1,64	328	289	0,88	4,5	2,0
	150	126	140	118	2,03	1,86	1,87	1,76	333	292	0,88	17,5	6,5
	262	61	240	56	2,09	1,99	1,96	1,81	325	303	0,93	58	2,0
Анийская пемза	50	196	46,5	177	1,51	1,47	1,16	1,1	321	302	0,93	16,6	5,0
	153	128	140	114	1,55	1,47	1,24	1,10	329	303	0,92	34	19,5
	262	61	242	57	1,58	1,51	1,29	1,20	334	297	0,89	68	47,5
Ереванский туф	53	208	50	200	1,68	1,64	1,39	1,33	329	300	0,91	7,5	3,5
	160	135	160	137	1,76	1,69	1,54	1,44	337	295	0,88	21	11,5
	276	64	260	62	1,79	1,71	1,55	1,49	331	312	0,94	67,5	49,5

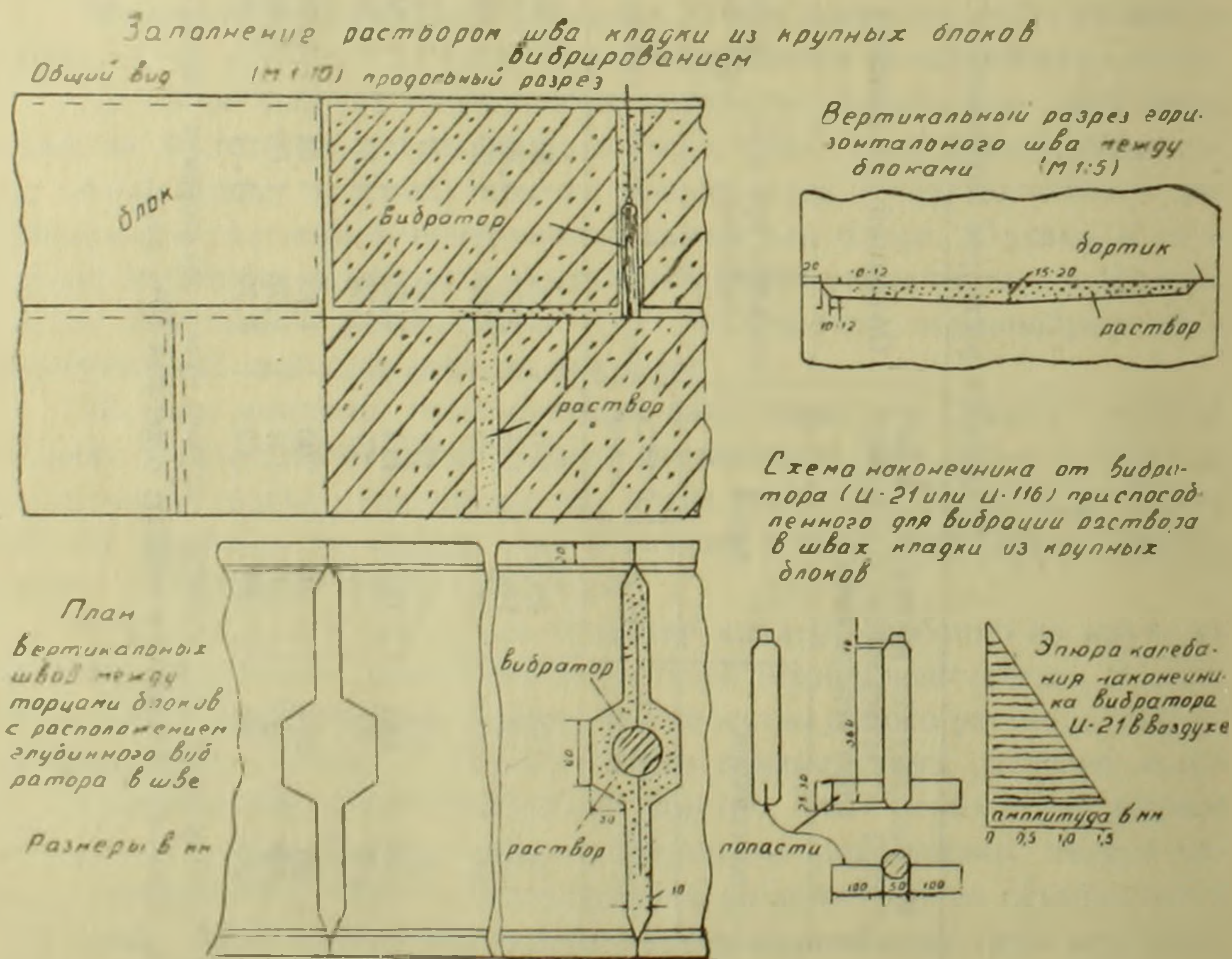
Примечание: 1. Раствор литой консистенции получен путем разжижения раствора пластичной консистенции дополнительным количеством воды.
2. Шлам, примененный в опытах, содержал 50% воды.

Как известно, при вибрации раствора сильно уменьшается внутреннее трение между его частицами, цементное тесто сильно теряет свою вязкость и переходит в состояние структурной жидкости, в силу чего поверхность камня в значительной степени смачивается цементным тестом и в максимальной степени создается тесный контакт, ведущий к увеличению нормального сцепления раствора с камнем. Вибрация дает возможность раствору принять необходимую подвижность без дополнительного количества воды.

Эффект вибрационной укладки мы имеем также в бетонах на пористых заполнителях (4, 5).

Для установления возможности заполнения раствором шва кладки из крупных блоков вибрированием, нами были проведены опыты, описания которых приведены ниже. Крупные блоки были изготовлены с пазами по торцам и бортиками по их верхней поверхности. Благодаря бортикам при сухой укладке блоков образуется зазор в горизонтальных швах толщиной 15–20 мм. Вертикальные швы между блоками получаются в виде шпонок размерами 6×7 см (фиг. 1).

В вертикальный шов вливается раствор пластичной консистенции (погружение конуса СтройЦНИЛ 10–11 см) и подвергается вибри-



Фиг. 1.

рованию глубинным стержневым высокочастотным вибратором И—21. Общий вес вибратора 30 кг. Вибрирующий наконечник вибратора представляет собой сварной корпус, внутри которого вращается экс-

центричный вал, создающий колебания наконечника, имеющего вес 4,4 кг и диаметр 50 мм.

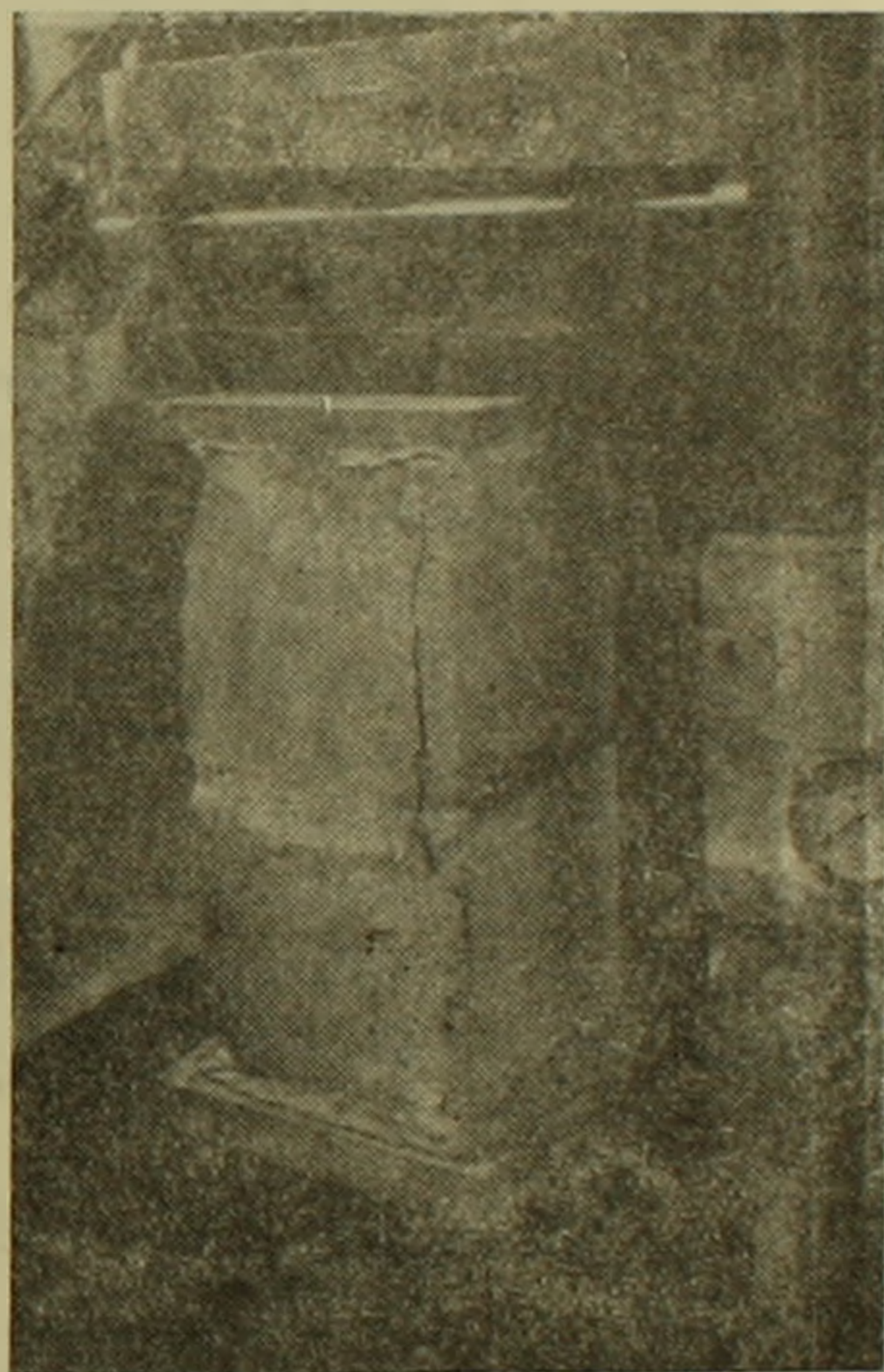
Амплитуда колебаний наконечника в воздухе показана на фиг. 1 (заимствована из работы А. Е. Десова ⁽⁶⁾). Колебания наконечника достигают до 7000 в минуту. Для наших опытов конец наконечника снабжен лопастями из двухмиллиметрового листового железа. При колебании вибратора, раствор пластичной консистенции приобретает свойства жидкой массы и под действием импульсивных толчков, возникающих при вибрировании, нагнетается в горизонтальные швы крупных блоков.

Опыт показал, что при толщине шва 15—20 мм можно пластичный раствор вибрированием нагнетать по горизонтальным швам на расстояние 100—120 см с каждой стороны наконечника вибратора.

Для получения хорошего сцепления и безотказного перемещения раствора по швам при его вибрировании, необходимо предварительно поверхность блоков смочить и промыть от пыли водой. Опытные столбики с одним горизонтальным швом были изготовлены из 2 блоков марки „50“. Раствор марки „50“ был изготовлен на туфовом песке и портландцементе марки „300“ и применен для изготовления столбов пластичной и литой консистенций.

После установки и выравнивания верхнего блока над нижним, шов первого столба заливался литым раствором, а второго — пластичным, с применением вибрации.

Через 28 дней хранения на воздухе, столбы были испытаны на сжатие (фиг. 2). Одновременно с этим были изготовлены кубики размером 7×7×7 см на пористом основании из применяемого в столбах раствора пластичной и литой



Фиг. 2.

консистенций и испытаны в день испытания столбов. Результаты испытаний столбов и контрольных кубиков приведены в табл. 2.

Для проверки нормального сцепления раствора с камнем по методике, описанной в работе ⁽²⁾, были изготовлены восьмерки из двух туфовых камней, имеющие форму правильной усеченной пирамиды, с заполнением шва раствором литой и пластичной консистенций. Толщина шва была принята 25—30 мм. Шов заливался литым раствором без вибрации и пластичным с применением вибрации. Были применены растворы марок „50“ и „25“, приготовленные на туфовом песке и портландцементе марки „300“. Изготовленные восьмерки после выдержки на воздухе в течение двух суток пропаривались и испытыва-

Таблица 2

Результаты испытания столбиков, возведенных на растворе литой и пластичной консистенций

Консистенция применяемого раствора	Прочность раствора, изготовленного на пористом основании в кг/см^2	Объемн. вес затвердевшего раствора в т/м^3	Прочность бруток столбиков на сжатие в кг/см^2	Прочность кладки на сжатие в кг/см^2		Характер появления трещин	Ожидаемая прочность кладки на сжатие в кг/см^2 по ННТУ 120—55 (7)
				прочн. при трещине	предельная прочность		
Литая	38	1,63	58	19	25	Вертикальные трещины по краям столбика (фиг. 2)	40
Пластичная	74	1,71	58	30	48	Вертикальные трещины по середине столбика	40

Таблица 3

Нормальное сцепление раствора с туфовым камнем

Характеристика раствора			Состояние туфового камня для изготовления восьмерок	Прочность восьмерок на разрыв в кг/см^2 (среднее из 3-х)	Характер разрыва	Метод заполнения шва восьмерок
Консистенция (свежего раствора)	Прочность в кг/см^2	Объемный вес в т/м^3				
Пластичная	56	1,80	Сухое, с высокой интенсивностью водопоглощения	4,10	По камню	Вибрированием
Литая	36	1,75	•	3,85	По раствору	Заливкой
Пластичная	38	1,75	Увлажненное, выдержан. в воде 25—30 минут	1,70	По раствору	Вибрированием
Литая	28	1,66	•	1,2	•	Заливкой
Пластичная	54	1,75	Увлажненное, выдержан. в воде 5—10 минут	4,5	По раствору	Вибрированием
Литая	38	1,63	•	3,5	•	Заливкой

лись на разрыв. Одновременно были изготовлены кубики $7 \times 7 \times 7$ см на пористом основании и, после их пропарки, испытаны на сжатие.

Результаты испытаний восьмерок и кубиков приведены в табл. 3.

На основании данных табл. 2 и 3 можно отметить следующее:

1) прочность кладки, возведенной на растворе пластичной консистенции с применением вибрации, значительно выше прочности кладки, возведенной на литом растворе; низкую прочность кладки на литом растворе следует объяснить и тем, что по причине объемных изменений раствор отходит от поверхности верхнего блока (фиг. 3) и сжимающая сила при испытании столбика передается на блок преимущественно по бортам, что и вызывает появление трещины по краям столбика (фиг. 2);

2) нормальное сцепление камня с пластичным раствором вибрационной укладки получается выше, по сравнению со сцеплением при литом растворе, особенно в тех случаях, когда интенсивность водонасыщаемости камня низкая;



Фиг. 3.

3) преимущество вибрационного метода возведения кладки доказывают также опыты, приведенные в работе (8); прочность кирпичной кладки из крупных блоков вибрационного изготовления получается примерно в 2 раза больше прочности кладки, возведенной обычными способами; помимо этого раствор в швах вибрационной укладки получается равнопрочным и по плотности равномерным, что ведет к чувствительному уменьшению деформативности кладки, стремящейся к линейной зависимости от напряжения (8).

В заключение следует отметить, что вибрационный метод заполнения раствором шва кладки из крупных блоков ускорит производство работ, уменьшит расход дефицитного вяжущего — портландцемента в конструкциях кладки и чувствительно повысит ее долговечность, монолитность и прочность.

Институт стройматериалов и сооружений
Академии наук Армянской ССР

2. Ա. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

Խոշոր բլոկային շարվածքի կարանները շաղախով լցնելը վերացիայով

Գոյութիւն ունեցող մեթոդները շարվածքի կարանները շաղախով լցնելու համար չեն ապահովում շարվածքի որակը:

Թերութիւնները վերացնելու համար առաջարկվում է կարանները շաղախով լցնել վերացիայի միջոցով:

Շարվածքի համար շաղախը պետք է դործածել պլաստիկ կոնսիստենցիայով, որովհետեւ ինչպես ցույց են տալիս փորձերը, պլաստիկ կոնսիստենցիայի շաղախի որակն անհամեմատ ազնիւր բարձր է ստացվում քան ջրիկ շաղախինը:

Երկու բլոկներով կազմված վերտիկալ կարանի մեջ լցվում է պլաստիկ շաղախը և միաժամանակ այն ենթարկվում վերացիայի խորքային, բարձր հաճախականութիւն

ունեցող վիրրատորի ծայրոցով: Ծայրոցին ամրացված են 2 թիթեղյա փոքրիկ թևեր՝ ծայրոցի տատանումները շաղախին մեծ մակերեսով հաղորդելու նպատակով:

Շաղախը վիրրացիայի ազդեցության տակ կորցնում է իր մասնիկների մեջ եղած շփման ուժն զգալի չափով և վերածվում հեղուկ դրության, միաժամանակ ծայրոցի հարվածների տակ շարժվում է շարվածքի հորիզոնական կարանով:

Ինստիտուտում տարված փորձերը ցույց տվեցին, որ վիրրացիայի միջոցով շաղախը կարելի է մղել հորիզոնական կարաններով ծայրոցից 100—120 սմ հեռավորությամբ:

Բլոկների մակերեսները նախորոք թրջվում, մաքրվում են փոշուց ջրի միջոցով, որը զգալի չափով օժանդակում է շաղախին հորիզոնական կարաններով շարժվելուն:

Անշուշտ վիրրացիայի միջոցով հնարավոր է խոշոր բլոկային շարվածքի որակը զգալի չափով բարձրացնել:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆ ՈՒԹՅՈՒՆ

¹ Технические условия на производство и применение крупных стеновых бетонных блоков. (ТУ 105—55). ² В. А. Степанян, Нормальное сцепление раствора с камнем. Изд. АН АрмССР, Ереван, 1950. ³ М. З. Симонов, „Известия АН АрмССР“, том VI, № 4, 1953. ⁴ А. А. Аракелян, „Труды совещания по теории технологии бетонов“. Ереван, 1956. ⁵ А. А. Аракелян, Основные свойства гидротехнического бетона на литондной пемзе. Сборник трудов „Гидротехнический бетон на литондной пемзе“. В печати. ⁶ А. Е. Десов, Вибрированный бетон. Госстройиздат, М. 1956. ⁷ Нормы и технические условия проектирования каменных и армокаменных конструкций (НиТУ 120—55). ⁸ Л. Н. Пинцель, П. М. Киселев, Н. В. Мельников, О вибрированных кладках крупных кирпичных блоков. „Новая техника и передовой опыт в строительстве“, № 3, 1957.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Д. Азатян

Алкилирование производных бензола в присутствии
 металлического алюминия

(Представлено А. Л. Миджояном 19.VII.1957)

Ранее, на примере бензола, толуола, кумола и нафталина, нами была показана (¹) пригодность металлического алюминия, без предварительной активации и без прибавления промоторов, для реакции алкилирования ароматических углеводородов моногалоидалкилами (бромистые бутил и изоамил, 1,3-дихлорбутен-2, хлористый бензил, с выходами синтезированных моноалкилированных продуктов от 33 до 77% теоретического количества.

Применение металлического алюминия для алкилирования дает очень хорошие результаты, в ряде случаев не уступающие и даже превосходящие получаемые при применении для этой же цели безводного хлористого алюминия. В некоторых случаях оно дает возможность получить продукты алкилирования, которые не удастся получить при применении хлористого алюминия. Наряду с этим, в случае металлического алюминия образования смолы или не происходит, или она образуется в ничтожном количестве. Само проведение синтезов с металлическим алюминием без предварительной активации и без добавления промоторов проще, удобнее и экономичнее, чем проведение реакции с хлористым алюминием или металлическим алюминием с предварительной активацией или совместно с промоторами (²), что также является преимуществом этого метода.

Применение металлического алюминия без предварительной активации и без прибавления промоторов для алкилирования галоидалкилами нами распространено на большое число различных производных ароматических углеводородов: галоидоарилы, фенолы, эфиры фенолов и др., с одной стороны, и на полигалоидалкилы, в качестве алкилирующих агентов, с другой*). Оно использовано нами также для синтеза кетонов из ароматических углеводородов и хлорангидридов кислот.

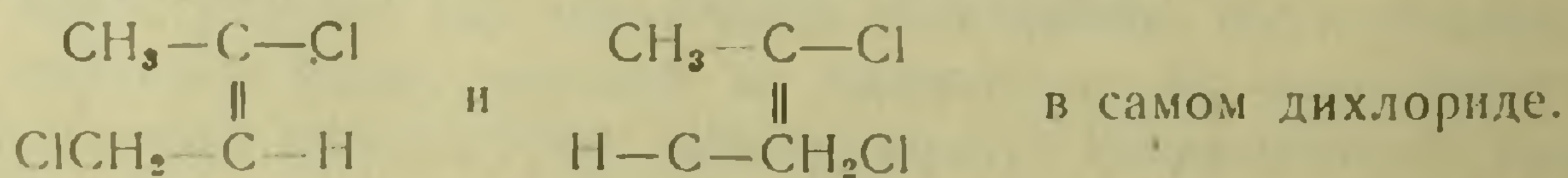
* О применении нашего метода для алкилирования бензола хлороформом недавно сообщили Н. П. Цукерваник с сотрудниками (³).

Нами исследована также темно-красного или почти черного цвета густая жидкость, часто образующаяся в небольшом количестве на дне реакционной колбы в виде „нижнего слоя“ при наших синтезах — комплексное соединение, про которое мы ранее сообщили (¹) лишь, что оно не выделяет HBr при действии на него водой, но меняет при этом окраску. В частности, было выяснено, что эта жидкость обладает очень высокой каталитической активностью для той же реакции алкилирования, что недавно установили также М. Б. Турова-Поляк и М. А. Маслова (⁴). Эта жидкость (комплекс), образующаяся при алкилировании какого-либо одного соединения, нами применена в качестве катализатора, вместо металлического алюминия, для алкилирования не только новой порции того же соединения, но и другого соединения. Выходы получаемых продуктов при этом оказались выше, чем при применении металлического алюминия.

Металлический алюминий, для алкилирования бензола и толуола нашим методом, недавно применили также И. Г. Сидорова, И. П. Цукерваник и З. Х. Абидова (⁵), для алкилирования бензола бромистыми алкилами — М. Б. Турова-Поляк и М. А. Маслова (⁴), для алкилирования бензола хлорциклогексаном и хлорциклопентаном — М. Б. Турова-Поляк и И. Р. Давыдова (⁶) и для кремнеалкилирования бензола, дифенила и нафталина — Е. А. Чернышев и М. Е. Долгая (⁷), причем ими также получены хорошие выходы соответствующих моноалкилированных производных*. Таким образом, растет не только список синтезов, но и число типов реакций, которые можно проводить с помощью металлического алюминия.

В настоящей работе сообщается об алкилировании хлорбензола, бромбензола, фенола, анизола в фенола. В качестве галоидалкилов для их алкилирования применены бромистый изоамил, 1,3-дихлорбутен-2 и хлористый бензил. Выходы продуктов алкилирования, считая на взятые в реакцию количества галоидалкилов, составляют 47—92,5% теоретического количества, из которых 28—87% моноалкилированные в пара-положении производные.

Все продукты алкилирования 1,3-дихлорбутеном-2 нами получены в виде двух стереоизомерных форм, образование которых, как это было установлено нами ранее при получении стереоизомерных пар 3-хлорбутениловых эфиров фенола (⁹), гваякола, бензилового и октилового спиртов (¹⁰), обусловлено наличием изомеров



Это доказано разделным окислением полученных двух фракций например, в данной работе — продукта алкилирования анизола, давших

* После сдачи в печать настоящей работы вышла в свет работа М. Б. Туровой-Поляк и М. А. Масловой (⁸), применивших металлический алюминий для алкилирования хлорбензола бромистым этилом, изопропилом и изобутилом нашим методом.

бесцветные кристаллы, плавящиеся при одной и той же температуре: 184—184,5°. При стоянии все эти производные выделяют хлористый водород и постепенно окрашиваются сначала в желтый, затем в более темный цвет, а *п*- γ -хлоркротилфенол при стоянии в течение ряда месяцев, с выделением HCl превращается в темного цвета твердый продукт, пока неустановленного строения.

Строение полученных соединений установлено сравнением их констант с таковыми для соответствующих известных соединений, а в случае *п*- γ -хлоркротилметоксибензола—его окислением и получением при этом известной *п*-метоксибензойной кислоты.

Экспериментальная часть. Опыты проведены методом, описанным ранее (¹), с применением той же аппаратуры. Металлический алюминий брался в количестве от 0,0074 до 0,05 г-атома на моль галондакила, причем в ряде случаев даже это количество алюминия расходовалось в реакции лишь частично.

Хлорбензол + хлористый бензил. 56,3 г (0,5 моля) хлорбензола, 12,6 г (0,1 моля) хлористого бензила и 0,02 г (0,00074 г-атома) алюминиевых стружек. Сначала в колбу были загружены весь хлорбензол, алюминиевые стружки и 3 г хлористого бензила. Реакция началась при 130°. Смесь окрасилась сначала в желтый, затем в розовый цвет. Остальная часть хлористого бензила была прилита из капельной воронки в течение одного часа. За это время водой было поглощено 2,4 г HCl (66% теоретического количества). Нагревание было прервано, смесь обработана через три часа. После отгонки излишка хлорбензола остаток разогнан в вакууме; получены фракции:

- 1) 156—156,5° при 15,5 мм—6,8 г,
- 2) 243—246,5° при 14,5 мм—5,1 г,
- 3) Остаток—прозрачный, коричневого цвета—1,5 г.

Первая фракция представляет бесцветную жидкость со специфическим запахом; n_D^{20} 1,5689; d_4^{20} 1,1045; MR_D найдено 60,13; $C_{13}H_{11}Cl$; вычислено 59,90.

По литературным данным (¹¹) т. кип. 4-хлордифенилметана 147—148° при 8 мм.

Выход моно- и дибензилхлорбензолов составляет 58,91% теоретического количества, из коих 33,66% составляет моноаралкилированное производное.

Бромбензол + н-бромистый бутил. 78,5 г (0,5 моля) бромбензола, 13,7 г н-бромистого бутила (0,1 моля) и 0,02 г (0,00074 г-атома) алюминиевых стружек. Бурная реакция началась при температуре кипения смеси, через 20 минут после начала нагревания. Реакционная смесь окрасилась в темно-вишневый цвет. Через 3 часа выделение HBr почти прекратилось. Смесь обработана как обычно, после оставления на 40 мин. при комнатной температуре. После отгонки излишка бромбензола разгонкой в вакууме получены фракции:

- 1) 105—111,5° при 14 мм, бесцветная, 17,5 г;
- 2) 120—146,5 при 13 мм, 1,7 г;
- 3) 147—150° при 12,5 мм, 1,75 г;
- 4) Остаток—0,65 г.

Первая фракция при повторной перегонке перегналась при 105—109° при 13 мм и представляла собою смесь изомерных 4-бромбутилбензолов: n_D^{20} 1,5330; d_4^{20} 1,2527; M_{R_D} найдено 52,80; $C_{10}H_{13}Br$; вычислено 52,54.

По литературным данным т. кип. 4-бром-н-бутилбензола 242—243° при 755 мм (¹²); 4-бром-вт-бутилбензола 235,5—237° при 739 мм (¹³); 4-бром-изо-бутилбензола 232—233,5° при 739 мм (¹³); 4-бром-тр.-бутилбензола 232—233° (¹⁴); 104—106° при 14 мм (¹⁵).

Общий выход продуктов алкилирования составляет 95% теоретического количества, из коих 82,5%-моноалкилированное производное.

Фенол + 1,3-дихлорбутен-2. а) 14,1 г (0,15 моля) фенола, 11,2 г (0,09 моля) 1,3-дихлорбутена-2 и 0,1 г (0,0037 г-атома) алюминиевых стружек. При нагревании, еще до видимого начала реакции, смесь окрасилась в вишневый цвет. Реакция началась при 90°, но затем протекала и при более низкой температуре. Нагревание продолжалось в течение одного часа. За это время водой было поглощено 1,6 г HCl (49% теоретического количества). Смесь обработана водой через пять часов после прекращения нагревания (выделение HCl все еще продолжалось). На дне колбы оставались алюминиевые стружки. Полученный густой, темного цвета жидкий продукт реакции перегнан в вакууме из колбы с елочным дефлегматором; после отгонки излишка фенола получены следующие фракции;

- 1) 141—145° при 16 мм—6,4 г,
- 2) 165—185° при 15 мм—1,4 г.

Первая фракция представляет собой густую, маслянистую жидкость с фенольным запахом; n_D^{20} 1,5578; d_4^{20} 1,1466; M_{R_D} найдено 51,12; $C_{10}H_{11}OCl$; вычислено 50,82. Найдено M (по Расту) 183,5; вычислено 182,5.

По литературным данным для *н*-хлоркротилфенола (низкокипящего изомера) т. кип. 129—130° при 8 мм; n_D^{20} 1,5620; d_4^{20} 1,1549(¹⁶); т. кип. 129—131° при 8 мм; $n_D^{26,5}$ 1,5611; d_4^{20} 1,1427 (¹⁷).

При стоянии постепенно выделяет HCl, окрашивается в желтый, все более темнеющий цвет. Через год оказался превратившимся в твердый продукт почти черного цвета.

Вторая фракция представляет смесь низкокипящего и высококипящего изомеров. Выход продуктов алкилирования (1 и 2 фр.) 47,86% теоретического количества, из коих 39,26% составляет первая фракция (с применением $AsCl_3$ описаны выходы 23% (¹⁶) и 37% (¹⁷)).

б) 25,5 г (0,27 моля) фенола и 6,25 г (0,05 моля) 1,3-дихлорбутена-2 прибавлены к комплексу, образовавшемуся в опыте с анизо-лом (см. ниже). Энергичное выделение HCl началось при 70°; через

30 минут водой было поглощено 1,1 г (61% теорет. колич.). Нагревание (при 115—100°) продолжалось еще 2½ часа. Смесь была обработана водой через два часа после прекращения нагревания. Выход продуктов алкилирования (моно-и диалкилированного—т. кип. 225—235° при 20 мм) составил 74,65% теоретич. количества, из коих моноалкилированное производное 48,47%.

Анизол + 1,3-дихлорбутен-2. 29,5 г (0,274 моля) свежеперегнанного (т. кип. 147—149°/680 мм) анизол, синтезированного нами по описанному в литературе способу (18), 6,3 г (0,05 моля) 1,3-дихлорбутена-2 и 0,02 г (0,00074 г-атома) алюминиевых стружек.

Первые пузырьки хлористого водорода появились при 90° через несколько минут после начала подогревания, значительное выделение наблюдалось спустя еще три минуты, при 120°, энергичное выделение—еще через 2 минуты, при 132°. Смесь постепенно окрашивалась сначала в желтый, затем в вишневый и под конец в коричнево-черный цвет. Температура смеси поддерживалась в интервале 120—130°. Через 15 минут после начала энергичного выделения водой было поглощено 0,95 г (53% теорет. колич.) HCl, еще через 20 минут—63%. Нагревание продолжалось всего 1½ часа. В виде нижнего слоя отделилось небольшое количество комплекса, а на дне колбы оставалась часть неизрасходованных алюминиевых стружек. Комплекс был применен в качестве катализатора—вместо алюминиевых стружек—при взаимодействии фенола с 1,3-дихлорбутеном-2 (см. предыдущий опыт). Реакционная смесь обработана через несколько часов. После удаления излишка анизол, разгонкой остатка в вакууме получены фракции:

- 1) 146—146,5° при 22 мм, бесцветная, 6,25 г,
- 2) 150—162,5° при 20 мм, " 2,3 г,
- 3) Остаток—коричневого цвета 0,8 г.

Первая фракция представляет собой низкокипящий изомер *n*-1-хлоркротилметоксибензола, не описанный в литературе. n_D^{20} 1,5360; d_4^{20} 1,0988; MR_D найдено 55,81; $C_{11}H_{13}OCl$; Вычислено 55,44.

Найдено %: С 67,12; 67,58; Н 6,70; 6,77.

Вычислено %: С 67,12; " Н 6,66.

Выход продуктов алкилирования (1 и 2 фр.) составляет 87,2% теорет. количества.

3,6 г из 1 фр. и 2,3 г из 2 фр. отдельно, в водноацетоновом растворе, были окислены 4,2%-ным раствором $KMnO_4$. Выделенные после обычной обработки обоих продуктов окисления бесцветные кристаллы после перекристаллизации из абсолютного эфира плавилась при 184—184,5°. По литературным данным т. пл. 4-метоксибензойной кислоты 184,4° (19), 184,2° (20).

Фенетол + хлористый бензил. 54,7 г (0,448 моля) фенетол, 12,65 г (0,1 моля) хлористого бензила и 0,05 г (0,00185 г-атома) алюминиевых стружек. К фенетолу и алюминиевым стружкам сначала было прилито 3 г хлористого бензила и начато нагревание. Реакция началась при 160°. Цвет смеси постепенно изменился сначала в желтый,

под конец в темно-красный. Остальная часть хлористого бензила была прилита из капельной воронки в течение 50 минут. За это время водой было поглощено 3,2 г (88% теорет. колич.) HCl. Нагревание продолжалось еще 30 минут (выделение HCl не прекратилось). Смесь обработана через несколько часов. После удаления излишка фенола перегонкой в вакууме из колбы с елочным дефлегматором получены фракции:

1) 159—165° при 14,5 мм—16,2 г,

2) 165—234° при 10 мм—4,1 г.

После повторной перегонки первая фракция была разделена на две новые фракции:

а) 153—155° при 10,5 мм (60%), n_D^{20} 1,5698; d_4^{20} 1,0349; M_{R_D} найдено 66,38; $C_{15}H_{16}O$, Вычислено 65,79. M (по Рау) найдено 209,9. Вычислено 212.

б) 156—158,5° при 10,5 мм (40%), n_D^{20} 1,5681.

По литературным данным т. кип. 4-этоксидифенилметана 317°; 217° при 37 мм; 203° при 12 мм; d_4^{20} 1,038 (²¹); т. кип. 315—317°, 171—173° при 12 мм (²²); 338—341° (²³).

Выход продуктов алкилирования составляет 92,5% теоретического количества, из коих 80%-моноаралкилированное производное.

Выводы. 1. Применение металлического алюминия для алкилирования ароматических углеводородов галоидалкилами, без его предварительной активации и без добавления промоторов, распространено на хлор- и бромбензолы, фенол, анизол и фенол. В качестве галоидалкилов применены; 1,3-дихлорбутен-2, бромистый бутил и хлористый бензил. Выходы синтезированных алкилированных продуктов составляют 48—95% теоретического количества, из которых моноалкилированные производные—33—87%.

2. Количества металлического алюминия, примененные для проведения реакций, составляли от 0,0074 до 0,04 г-атома на моль галоидопроизводного, причем в одном случае алюминий расходовался в реакции лишь частично.

3. Комплексное соединение, образующееся в процессе алкилирования анизола в присутствии металлического алюминия, применено в качестве катализатора, вместо алюминия, при алкилировании фенола. Выход продуктов алкилирования при этом оказался выше, чем при применении для этой же реакции металлического алюминия.

4. Впервые описывается *н*- γ -хлоркротилметоксибензол, полученный в виде низкокипящего стереоизомера и его смеси с высококипящим изомером.

5. Строение большинства полученных соединений установлено сравнением их констант с таковыми для соответствующих известных соединений. Строение *н*- γ -хлоркротилметоксибензола доказано окислением с помощью перманганата и получением 4-метоксибензойной кислоты.

Химический институт

Академии наук Армянской ССР

ԲԵՏԻՆՈՒԹՅԱՆ ԱՊԵՐԱԿԱՆ ՄԵԼՈՒԹՅԱՆ ԱՊԵՐԱԿԱՆ ԳԵՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ

Ստացված մեծ մի շարք օրինակների վրա ցույց ենք տվել, որ մետաղական ալյումինիումը, առանց նախապես ախտիվացման և առանց նրան պրոմոտորներ տվելու, պիտանի է արոմատիկ ածխածնածիններն ալկիլելու սեպիտայի համար և շատ լավ արդյունք է տալիս, մի շարք դեպքերում չդիջելով և նույնիսկ դերադանցելով այդ նպատակով դործադրվող ալյումինիումի ջրադուրկ բլորիդի օդնությամբ ստացվող ելքերը: Որոշ դեպքերում այն հնարավորություն է տալիս ստանալ նաև այնպիսի ալկիլման պրոդուկտներ, որոնց ալյումինիումի բլորիդի օդնությամբ ստանալ չի հաջողվում: Այդ բլորիդի բացի, մետաղական ալյումինիումի դործադրության մասանակ խեղ կամ չի գոյանում, կամ գոյանում է շատ քիչ քանակությամբ, իսկ ալյումինիումը նախապես չախտիվացնելով և նրան պրոմոտորներ չավելացնելով սինթեզներ կատարելն ավելի հարմար է և ձեռնատու քան ալյումինիումի բլորիդի կամ նախապես ախտիվացվող և կամ պրոմոտորների հետ միասին մետաղական ալյումինիումի դործադրությունը:

Մեր առաջարկած եղանակը մենք դործադրել ենք նաև արոմատիկ ածխածնածինների մեծ թվով զանազան ածանցյալների՝ հալոգենարիլների, ֆենոլների, սրանց եթերների և այլ միացությունների վրա, նրանց ալկիլելով մոնո- և պոլիհալոգենալկիլներով, ինչպես նաև կետոնների սինթեզելու համար:

Մեր դործադրած մեթոդը վերջին մի քանի տարիների ընթացքում սկսել են օգտագործել նաև մի շարք հետազոտողներ, նույնպես լավ ելքերով ստանալով համապատասխան ալկիլված պրոդուկտներ:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված նախապես չախտիվացրած և պրոմոտորներ չավելացրած մետաղական ալյումինիումի պիտանի լինելը բլորենդոլի, բրոմբենզոլի, ֆենոլի, անիզոլի և ֆենետոլի ալկիլման սեպիտայի համար: Ինակդիաներում դործադրված մետաղական ալյումինիումի քանակը եղել է 0,0074-ից մինչև 0,04 գ-ատոմ մեկ մոլ հալոգենալկիլին, ըստ որում ալյումինիումը մեկ դեպքում ծախսվել է միայն մասամբ: Ալկիլման պրոդուկտների ելքերը կազմում են տեսականի 48—95%¹, որից 33—87%² կազմում են մոնոալկիլվածները:

Ստացված միացությունների մեծ մասի կառուցվածքն ապացուցված է նրանց հատատունները համապատասխան հայտնի միացությունների հատատունների հետ համեմատելով, իսկ դրականության մեջ չնկարագրված պ-բլորկրոտիլմեթոքսիբենզոլինը՝ օրսիդացմամբ և հայտնի 4-մեթօքսիբենզոլական թթվի ստացումով:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ В. Д. Азатян, ДАН СССР, 59, 901 (1948); Изв. АН АрмССР, (Серия физ.-мат. и естеств. наук), № 8, 81 (1946).
- ² К. Радзиевановский, Ber., 28, 1135 (1895); А. Гуревич., Ber., 32, 2424 (1899); Герм. пат. 403,507 (1920); А. Ч. Рой, С. Датт, J. Indian Chem. Soc., 5, 103 (С. 1928, 1, 2370); Итал. пат. 438,469 (10.VIII. 1948) (С. А. 44, 5386 (1950); Б. Н. Долгов, Н. А. Кучумова, ЖОХ, 20, 445 (1950); Б. Н. Долгов, Н. Н. Сорокина, А. С. Черкасов, ЖОХ, 21, 509 (1951); Н. Г. Сидорова, И. П. Цукерваник, Э. Пак, ЖОХ, 24, 94 (1954).
- ³ К. И. Поршакова, Н. Г. Сидорова, И. П. Цукерваник, ЖОХ, 26, 1375 (1956).
- ⁴ М. Б. Турова-Поляк, М. А. Маслова, ЖОХ, 26, 2185 (1956).
- ⁵ Н. Г. Сидорова, И. П. Цукерваник, Э. Х. Абидова, ДАН УзССР, 5, 33 (1953).
- ⁶ М. Б. Турова-Поляк, И. Р. Давыдова, ЖОХ, 26, 2710 (1956).
- ⁷ Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая, ЖОХ, 27, 48 (1957).
- ⁸ М. Б. Турова-Поляк, М. А. Маслова, ЖОХ, 27, 897 (1957).
- ⁹ В. Д. Азатян, В. Н. Жамагорцяк, ДАН АрмССР, VII, 211 (1947).
- ¹⁰ В. Д. Азатян, В. Н. Жамагорцяк, Изв. АН АрмССР, II, № 3, 183 (1949).
- ¹¹ И. Бернштейн, И. С. Рот, В. Г. Миллер, I. Am. Chem. Soc., 70, 2310 (1948).
- ¹² Рейли, Хиккинботтом, J. Chem. Soc., 117, 112.
- ¹³ Шрамм, Monatsh., 9, 847 (1888).
- ¹⁴ Боедмкер, Bl., [3] 35, 829 (1906).

¹⁵ А. Е. Чичибабин, С. А. Елгазин, В. А. Ленгольд, Вл. [4], 43, 238 (1928); ЖРФХО, 60, 317 (1928). ¹⁶ В. И. Исагулянц, Изв. АН АрмССР. Серия физ.-мат. и естеств. наук. № 5—6. 3 (1944). ¹⁷ Т. А. Азизян, Диссертация, Ереван, 1951. ¹⁸ Синтезы орг. препаратов. II, 26, 194. ¹⁹ Флашнер, Ранкин, Monatsh., 31, 45 (1898). ²⁰ А. Оппенгейм, С. Пфафф, Ber., 8, 893 (1875). ²¹ А. Клагес, П. Аллендорф, Ber., 31, 1002 (1898). ²² Р. Ц. Хюстон, J. Am. Chem. Soc., 46, 2275 (1924). ²³ И. Б. Лал, С. Датт, J. Indian. Chem. Soc. 9, 565 (1932) (С. 1933, 1, 2076).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

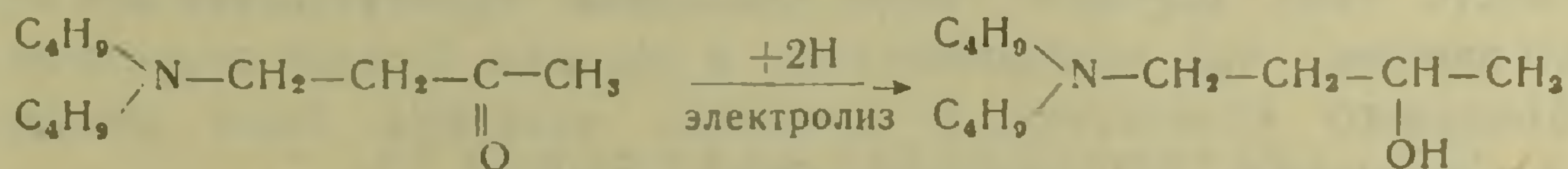
Л. Е. Тер-Минасян

Электровосстановление 4-дибутиламинобутанона-2

(Представлено А. Л. Мнджояном 15.VI. 1957)

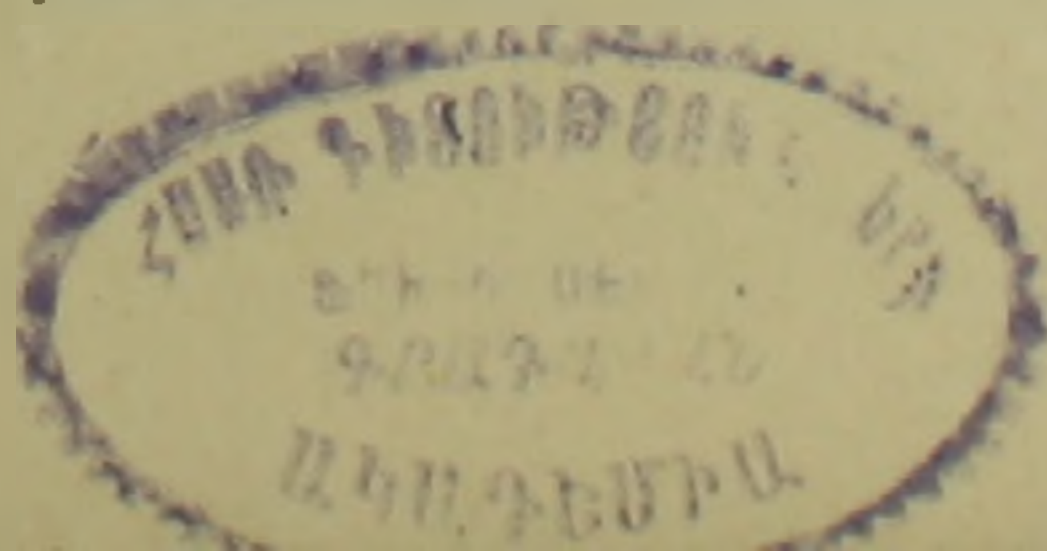
Восстановление аминокетонов в аминоспирты, используемые в качестве полупродуктов в синтезе биологически активных веществ, производится обычно с помощью амальгамы натрия в кислой среде. Однако в отдельных случаях применение этого метода не приводит к удовлетворительным результатам. В частности, восстановление 4-дибутиламинобутанона-2 в соответствующий аминоспирт, как установил Г. Л. Папаян (¹), происходит с неудовлетворительным выходом вследствие протекания побочного превращения, приводящего к образованию дибутиламина.

Исходя из вышеизложенного, нами было предпринято изучение электровосстановления этого аминокетона с целью разработки электрохимического способа получения 4-дибутиламинобутанола-2:



Как известно, при электровосстановлении органических соединений, и в частности кетонов, большую роль играет материал катода. Хотя полной определенности относительно действия катодов из различных металлов не существует, однако установлено, что для успешного восстановления кетонов требуется высокое перенапряжение водорода. Поэтому при электровосстановлении кетонов рекомендуется использование катодов из свинца или других металлов, обладающих высоким перенапряжением водорода (²).

Так как по литературным данным (²) при электрохимическом восстановлении алифатических кетонов в кислых растворах со свинцовым катодом образуется смесь спирта и пинакона, а в сильнощелочных растворах наряду со спиртом возможно образование продуктов конденсации исходного аминокетона, восстановление 4-дибутиламинобутанона-2 осуществлено нами в разбавленных растворах едкого на-



тра на свинцовом катоде. В найденных условиях проведения процесса аминоспирт образуется с выходами по веществу, достигающими 69,3%.

Описание опытов. Для электросинтеза была использована установка, в которой электролизером служил химический стакан емкостью 600 мл, снабженный стеклянным змеевиковым холодильником. Анодное пространство отделялось от катодного пористой диафрагмой. В качестве катода применялась свинцовая пластинка, а в качестве анода — медная спираль. Католит перемешивался механической стеклянной мешалкой. Диафрагменный пористый стакан, куда вводился католит, закрывался корковой пробкой с четырьмя отверстиями: для обратного холодильника, электрического ввода катода, термометра и мешалки. Источником тока служил газотронный выпрямитель. Электроды перед опытом тщательно промывались горячей азотной кислотой, дистиллированной водой и электролитом (раствором едкого натра).

После электролиза 4-дибутиламинобутанол-2 из католита экстрагировался эфиром; в дальнейшем эфир отгонялся на водяной бане, а продукт восстановления подвергался перегонке в вакууме и получался в виде прозрачной жидкости, т. кип. 124—126° при 18 мм; n_D^{20} 1,4402; d_4^{20} 0,8534; M_{RD} найдено 62,19; вычислено 63,08.

0,1140 г вещества: 0,3006 г CO_2 ; 0,1370 г H_2O

0,970 мг вещества: 0,073 мл N_2 (33°; 673 мм)

Найдено %: С 71,93; Н 13,42; N 7,16; ОН 8,13.

$C_{12}H_{27}ON$ вычислено %: С 71,59; Н 13,52; N 6,96; ОН 8,45.

Нами были найдены следующие условия опыта, благоприятствующие выходам по веществу: катод — свинцовая пластинка; католит — 2-процентный раствор едкого натра (100 мл) + 4-дибутиламинобутанон-2 (10,0 г); анод — медная спираль; анолит — 2-процентный раствор едкого натра; температура 50°C; напряжение 6,0 в; сила тока 4,8 а; катодная плотность тока 0,2 а/см². Через электролит пропусклось 5,4 а-час электричества, что приблизительно в два раза больше теоретически необходимого количества. В указанных условиях было получено 7,0 г аминоспирта, что составляет 69,3% теории.

Вывод. Разработан лабораторный способ электровосстановления 4-дибутиламинобутанона-2 в 4-дибутиламинобутанол-2. В водных растворах едкого натра на свинцовом катоде выходы продукта по веществу достигают 69,3% теории.

Институт тонкой органической химии
Академии наук Армянской ССР

Լ. Ե. ՏԵՐ-ՍԻՆԱՍՅԱՆ

4-ՊԻԲՈՒԼԻԱՄԻՆՈՒԹԱՆՈՆ 2-ի էլեկտրափրականցումը

Նոր, բիոլոգիական տեսակետից ակտիվ, օրգանական նյութերի սինթեզի համար որպես կիսապրոդուկտներ օգտագործվող ամինոկետոնների վերականգնումը մինչև ամինոսպիրտներ, սովորաբար կատարվում է նատրիումի ամալգամայի միջոցով թթվային

միջավայրում: Սակայն առանձին դեպքերում այդ մեթոդի կիրառումը բավարար տրոյություններ չի տալիս: Օրինակ՝ ինչպես գտել է Հ. Լ. Պասլայանը ⁽¹⁾, 4-դիրուտիլամինո-րուտանոն-2-ի վերականգնումը մինչև համապատասխան սպիրտ՝ դեպի դիրուտիլամին ընթացող կողմնակի փոխարկման հետևանքով կատարվում է անբավարար ելքերով:

Ելնելով վերը նշվածից մենք ձևանամուխ եղանք այդ ամինոկետոնի էլեկտրափերականցման ուսումնասիրությունը, 4-դիրուտիլամինո-րուտանոլ-2-ի ստացման էլեկտրաքիմիական եղանակ մշակելու նպատակով:

Ինչպես հայտնի է, օրգանական նյութերի և մասնավորապես կետոնների էլեկտրավերականգնման ժամանակ մեծ դեր է խաղում կատոդի նյութը: Չնայած նրան, որ տարբեր մետաղներից պատրաստած կատոդների ազդեցության վերաբերմամբ դեռևս դոյություն չունի լրիվ որոշակիություն, սահմանված է, որ կետոնների հաջող վերականգնման համար պահանջվում է ջրածնի բարձր գերլարվածություն: Այդիսկ պատճառով կետոնների էլեկտրավերականգնման համար հանձնարարվում է օդադորձել կապարից կամ այլ ջրածնի բարձր գերլարվածություն ունեցող մետաղներից պատրաստած կատոդներ⁽²⁾:

Որովհետև գրականության ⁽²⁾ տվյալների համաձայն ալիֆատիկ կետոնների էլեկտրավերականգնման ժամանակ թթվային միջավայրում կապարից պատրաստված կատոդի վրա ստացվում է սպիրտի և պինակոնի խառնուրդ, իսկ ուժեղ հիմնային միջավայրում սպիրտի հետ միաժամանակ հնարավոր է նաև ելակետային ամինոկետոնի կոնդենսացիայի պրոդուկտների առաջացում, մենք 4-դիրուտիլամինո-րուտանոն-2-ի վերականգնումն իրականացրել ենք նատրիումի հիդրօքսիդի նոսր լուծույթներում՝ կապարից պատրաստված կատոդի վրա:

Մենք գտել ենք 4-դիրուտիլամինո-րուտանոլ-2-ի ելքերի մեծացմանը նպաստող փորձի հետևյալ պայմանները. կատոդ-կապար, կաթոլիտնատրիումի հիդրօքսիդի 20/0-անոց լուծույթ (100,0 մլ) + 4-դիրուտիլամինո-րուտանոն-2 (10,0 գ), անոդ-սլդինձ, անոդիա-նատրիումի հիդրօքսիդի 20/0-անոց լուծույթ, ջերմաստիճանը — 50°, լարվածությունը — 6,0 վոլտ, հոսանքի ուժը — 4,8 ամպեր, հոսանքի խտությունը կատոդի վրա — 0,2 ամպեր/սմ²: էլեկտրոլիտի միջով անց է կացվել 5,4 ամպեր — ժամ էլեկտրականություն, որը մոտավորապես երկու անգամ գերազանցում է թեորետիկ անհրաժեշտ քանակությունը: Նըշված պայմաններում ստացված է 7,0 գ ամինոսպիրտ, որը կազմում է թեորիայի 69,30/0:

Եզրակացություն: Մշակված է 4-դիրուտիլամինո-րուտանոն-2-ից էլեկտրաքիմիական վերականգնման ճանապարհով 4-դիրուտիլամինո-րուտանոլ-2 ստանալու լաբորատոր եղանակ:

Վերականգնման պրոդուկտի ելքերը նատրիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթներում կապարից պատրաստված կատոդի վրա հասնում են 69,30/0:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. Г. Л. Папаян, Канд. диссертация, Химический ин-т АН АрмССР, Ереван, 85—87 (1956). 2. К. Брокман, Электрохимия органических соединений, ОНТИ, Химтеорет., стр. 291, Л., 1937.

БИОХИМИЯ

М. А. Тер-Карапетян. академик АН Армянской ССР, Г. С. Арутюнян и
С. Л. Мхитарян

Значение неорганических и органических источников
азотистого питания при аэробном размножении
дрожжевых организмов

(Представлено 8. VI. 1957)

Дрожжи принадлежат к группе гетеротрофных микроорганизмов, хорошо ассимилирующих в качестве единственного источника азотистого питания как неорганические, так и органические формы азота.

Усвоение дрожжами различных форм азотистых соединений подробно изучено в условиях анаэробного метаболизма как в естественных, так и в синтетических средах, содержащих высокие концентрации углеродистых субстратов и избыток разных форм азота (аммиачной, амидной и пр.) (1-4). В этих условиях, присущих отраслям спиртового брожения, имеет место, в основном, анаэробное расщепление углеводов, а размножение дрожжевых клеток происходит медленно.

Коренным образом отличается выращивание дрожжей в аэробных условиях; здесь происходит интенсивное почкование клеток при расходовании источников углерода и азота среды вплоть до истощения. Основной целью данного процесса является биосинтез клеточной массы и белковых веществ. Значение неорганических и органических источников азота изучено весьма недостаточно. Существующие по этому вопросу мнения противоречивы. Одни авторы считают, что дрожжевые организмы из родов *Saccharomyces*, *Torulopsis* и *Candida* не нуждаются в органическом азоте как для нормального роста и размножения клеток, так и для синтеза белков (5). Другие, наоборот, утверждают, что для максимального синтеза биомассы и белков дрожжи нуждаются кроме неорганических, также, и в органических формах азота. Одинцов (6) показано, что витамин B₁, прибавленный к чисто минеральной среде, активизирует рост *Torulopsis utilis*; Круковская (7) утверждает, что аспарагин, как единственный источник азота, или с добавкой к сернокислому аммонiu, обеспечивает лучший рост биомассы *Torulopsis utilis* по сравнению с последним. Ольсоном и Джонсоном (8) найдено, что для максимального роста культуры *Saccharomyces cerevisiae* (шт. у—30) и *Torulopsis utilis* (шт. 3) в минеральной среде не-

обходимо наличие 0,2 г аспарагина на каждый грамм глюкозы. Наконец, большинство аминокислот считается хорошим источником азота для многих видов дрожжей (⁹⁻¹⁰).

Настоящая работа ставит целью—изучение значения неорганических и органических источников азота для синтеза биомассы и накопления в клетках азотистых соединений у размножающихся в аэробных условиях дрожжей.

Методика исследования. Опыты проводились на протяжении полного цикла роста культуры при наличии в среде низких концентраций углеродистого субстрата и необходимых количеств минеральных элементов (P, K, S и др.) (¹¹). Среда была следующего состава: глюкоза (х. г.)—1 г, KH_2PO_4 —83 мг, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —0,1 г, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —10 мг, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —26,5 γ, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —50 γ. Вода водопроводная до 100 мл.

К этой основной среде добавлялись разные источники азота в расчете от 0 до 660 мг азота на 100 мл. Доза 66 мг азота на 1 г глюкозы общепринятая (¹²) для получения максимальных выходов

биомассы, $\left(\frac{\text{синтезированная биомасса}}{\text{усвоенная глюкоза}} = 45-50\% \right)$ применялась в контрольных вариантах.

В качестве источников азота применялись $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$, $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ и экстракт солодовых рост-

ков (3 г в 100 мл воды на кипящей водяной бане в течение 30 мин.). Экстракт содержит 60 мг азота в 100 мл, из коих около 90% органического, в том числе и —15 мг амидного азота аспарагина; кроме этого, экстракт является источником биологических активаторов (витамины и другие микронутриенты).

pH всех сред доводился до 5 ± 0.2 и поддерживалась в течение опытов в пределах 4—5 путем прибавления 10% растворов KOH или H_3PO_4 .

Опыты производились в колбах емкостью 500 мл и в условиях энергичного взбалтывания. Для каждого варианта использовалось 50—60 мл среды. Температура в термостате поддерживалась при $34 \pm 1^\circ\text{C}$. Продолжительность опытов колебалась от 16—24 часов, что обеспечивало во всех контрольных вариантах усвоение более 95 % исходного сахара.

Объектом исследования служил *Torulopsis dattila** из музейной культуры на 2 % сусло-агаре.

Перед опытом музейная культура засеивалась в жидкую синтетическую среду с 1 % глюкозой на 24 часа, а затем на соответствующую каждому варианту опытную среду на 18 часов. Полученный та-

* Штамм *Torulopsis dattila* был любезно предоставлен Ф. Г. Саруханян из сектора микробиологии АН АрмССР.

ким образом посевной материал отделялся центрифугированием и после промывания в дистиллированной воде засевался в опытные колбы по 10—15 мг (в абс. сух. веществе).

Полученные результаты расценивались в количествах синтезированной абсолютно-сухой биомассы, синтезированного протеина (общий азот $\times 6.25$) и в соотношениях

$$\frac{\text{синтезированная биомасса}}{\text{усвоенная глюкоза}}$$

и

$$\frac{\text{синтезированный протеин}}{\text{усвоенная глюкоза}}$$

1. *Влияние разных источников азота на синтез биомассы и протеина.* Опыты проводились в основной среде, содержащей на 1 г глюкозы, в качестве биоактиваторов 33 мл экстракта ростков, а в качестве основных источников азота $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KNO_3 , NH_4NO_3 , гликоколл и мочевины с таким расчетом, чтобы получилось 66 мг этого элемента.

Экспериментальные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Источник азота	Усвоенная глюкоза мг	Синтезированная биомасса		Синтезированный протеин		
		в абсол. сух. вещ. мг	к усвоенной глюкозе %	в абсол. сух. био-массе %	общее количество мг	к усвоенной глюкозе %
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	490	229	46,7	51,7	118,4	24,2
KNO_3	500	218	43,6	49,4	107,7	21,5
NH_4NO_3	510	218	42,7	50,6	110,3	21,6
$\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$	520	172	33,0	48,1	82,7	15,9
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	430	197	45,8	43,5	85,7	19,7

Полученные результаты показывают, что
а) испытанный дрожжевой организм обладает высокой степенью синтеза биомассы при усвоении азота аммиака, нитратов и мочевины; при усвоении азота гликоколла синтез биомассы определенно снижается;

б) синтез протеина наиболее высокий при наличии аммонийного и нитратного азота, наиболее низкий при усвоении гликоколя.

2. *Синтез биомассы и протеина при наличии сульфата аммония в качестве единственного источника азота.*

Опыты проводились в среде, содержащей азот сернокислого аммония от 0 до 660 мг в 100 мл среды.

Экспериментальные результаты приведены в табл. 2

Таблица 2

Азот из $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в 100 мл среды	Усвоенная глюкоза мг	Синтезированная биомасса		Синтезированный протеин		
		в абсол. сух. вещ. мг	к усво- енной глюкозе %	в абсол. сух. био- массе %	общее колич. мг	к усво- енной глюкозе %
0	70	42	60,0	23,7	9,9	14,2
16,5	140	57	40,7	35,4	20,2	14,4
33,0	140	55	39,3	35,0	19,3	13,8
66,0	140	55	39,3	35,2	19,4	13,8
132	330	82	24,8	37,9	31,1	9,4
330	390	81	20,7	38,7	31,3	8,0
528	400	84	21,0	39,8	33,4	8,4
660	400	96	24,0	38,6	37,0	9,2
Контроль—66 мг N неорганический — 17 мг N из эк- стракта ростков	510	231	45,3	54,5	125,9	24,6

Полученные результаты показывают, что при ассимиляции только неорганического азота:

- а) усвоение глюкозы и синтез биомассы резко падают;
- б) общее количество синтезированного протеина, а также соот-

ношение $\frac{\text{протеин}}{\text{усвоенная глюкоза}}$ резко падают, но концентрация протеина в биомассе в значительной степени сохраняется (71% от контрольного);

в) изменения в количестве синтезированной биомассы и протеина при нарастающей концентрации неорганического азота в среде указывают на ограничение роста культуры какими-либо факторами питания. Расщепляемая в это время глюкоза не участвует в синтезе биомассы.

3. Синтез биомассы и протеина при наличии экстракта солодовых ростков в качестве источника органических форм азота.

Опыты проводились в среде, содержащей от 0 до 200 мг в 100 мл органических форм азота из экстракта солодовых ростков. Экспериментальные результаты приведены в табл. 3.

Полученные результаты показывают, что при ассимиляции только органического азота:

а) количество синтезированной биомассы нарастает пропорционально количеству азота в среде до определенного предела (75% контроля), после чего оно остается постоянным;

б) концентрация протеина в биомассе резко падает, достигая около 50% от контроля, а количество синтезированного протеина составляет 9,1% от усвоенной глюкозы, т. е. 37% величины контроля

Таблица 3

Азот экстракта ростков в 100 мл среды мг	Усвоенная глюкоза, мг	Синтезированная биомасса		Синтезированный протеин		
		в абсол. сух. вещ., мг.	к усво- енной глюкозе %	в абсол. сухой биомассе %	общее количе- ство, мг	к усво- енной глюкозе %
0	70	42	60,0	23,7	9,9	14,2
5	275	73	26,5	16,7	12,2	4,4
10	350	108	30,8	17,9	19,3	5,5
20	365	127	34,7	18,2	23,1	6,3
60	445	161	36,1	23,2	37,3	8,3
100	480	173	36,0	24,4	42,2	8,7
100	600	217	36,1	25,2	54,7	9,1
100	670	186	27,7	28,7	53,4	8,0
Контроль—66 мг N неорганический + 17 мг N из экс- тракта ростков	510	231	45,3	54,5	125,9	24,6

4. Изыскание наименьшего количества органического азота как биоактиватора для максимального синтеза биомассы и протеина. Опыты проводились в среде, содержащей в 100 мл как основной источник азота 66 мг этого элемента из сернокислого аммония, а как биоактиватор—нарастающие количества органического азота из экстракта солодовых ростков.

Экспериментальные результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Добавки органи- ческого азота к среде, содержащей в 100 мл 66 мг азота из (NH ₄) ₂ SO ₄ , мг	Усвоенная глюкоза, мг	Синтезированная биомасса		Синтезированный протеин		
		в абсол. сух. вещ., мг	к усво- енной глюкозе %	в абсол. сух. био- массе %	общее колич. мг	к усво- енной глюкозе %
0	70	42	60,0	23,7	9,9	14,2
2	444	144	32,5	42,8	61,6	13,8
5	435	209	48,0	—	—	—
15	448	215	48,0	54,5	117,2	26,1
60	426	213	50,0	50,0	106,5	25,0

Полученные результаты показывают, что в условиях испытуемой среды соотношение $\frac{\text{органический N}}{\text{неорганический N}} = \frac{15}{66}$ и $\frac{\text{аспарагиновый N}}{\text{неорганический N}} = \frac{4}{66}$ вполне достаточно для максимального синтеза биомассы и протеина.

Вышеприведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Исследуемый дрожжевой организм *Torulopsis dattila* при наличии достаточного количества биоактиваторов из экстракта солодовых ростков хорошо усваивает в качестве основного источника азота NH_4^+ , NO_3^- , гликоколл и мочевины.

Максимальный рост биомассы и синтез протеина происходят при ассимиляции неорганических форм азота, а гликоколл и мочевина синтезируют меньше или биомассу, или протеина.

2. При ассимиляции аммония в качестве единственного источника азота, способность дрожжевого организма к синтезу протеина сохраняется (72% от нормального), но количественный рост культуры резко падает (до 41% контроля).

3. При ассимиляции органических форм азота из экстракта солодовых ростков способность дрожжевого организма к синтезу протеина резко падает (до 41% контроля), но количественный рост культуры сохраняется (до 73% контроля).

4. На примере *Torulopsis dattila* показано специфическое и диссоциированное действие неорганических и органических форм азота на количественные и качественные аспекты синтеза биомассы и протеина при аэробном размножении клеток.

5. Полученные результаты устанавливают, что для получения максимального количества биомассы и протеина дрожжевые организмы нуждаются в неорганической и органической формах азота в определенном соотношении.

6. Полученные данные показывают определенное расхождение в потребностях дрожжей в различных формах азота при анаэробных и аэробных условиях.

В отличие от предыдущих исследователей (¹⁰) нами установлен порядок по убывающей питательной ценности источников азота:

а) для синтеза биомассы:

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{мочевины} > \text{KNO}_3 > \text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{гликоколла};$

б) для синтеза протеина:

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{KNO}_3 > \text{гликоколла} > \text{мочевины}.$

Армянский научно-исследовательский
институт животноводства и ветеринарии
МСХ Армянской ССР

**Ֆագոտային սնման անօրգանական և օրգանական աղբյուրների
նշանակությունը շաքարասնկային օրգանիզմների աերոբ
բազմացման ընթացքում**

Շաքարասնկերը պատկանում են հետերոտրոֆ օրգանիզմների այն խմբին, որոնք լավ յուրացնում են անօրգանական և օրգանական աղբյուրներն միացությունները, երբ նրանք տրվում են որպես միակ աղբյուր աղբյուր: Շաքարասնկերի կողմից աղտային միացությունների յուրացումը լավ է ուսումնասիրված անաերոբ նյութափոխանակության պայմաններում, բայց միանգամայն անբավարար՝ տերոֆիտի ընթացքում: Ներկա աշխատությունում մեր կողմից հետազոտված է անօրգանական և օրգանական աղտային միացությունների նշանակությունը շաքարասնկերի աերոբ բազմացման և նրանց բջիջներում սպիտակուցային նյութերի բիոսինթեզի պրոցեսում: Որպես փորձնական օրգանիզմ ընտրված է *T. dattila* շաքարասնկային միկրոօրգանիզմը, իսկ փորձերը ղրված են նախապես մեր կողմից նկարագրված պայմաններում: Հետազոտությունների արդյունքները, որոնք բերված են 1, 2, 3 և 4 աղյուսակներում, մեզ բերում են հետևյալ եզրակացություններին՝

1. Հետազոտված *T. dattila* միկրոօրգանիզմը բիոսինթետիկ քալիանաչափ առկայության դեպքում լավ է յուրացնում, որպես աղտի աղբյուր, NH_4^+ , NO_3^- իոնները, ինչպես նաև գլիկոկոլը և միզանյութը:

Ինչպես բիոմասսայի, նույնպես և սպիտակուցային նյութերի սինթեզն ավելի ինտենսիվ է կատարվում աղտի անօրգանական ձևերի յուրացման ընթացքում, իսկ գլիկոկոլի առկայությամբ այն զգալիորեն նվազում է:

2. Ամոնիումի աղերի յուրացման ընթացքում շաքարասնկային օրգանիզմի սպիտակուցային նյութերը սինթեզելու ունակությունը պահպանվում է, բայց կուտուրայի բանակալան աճն զգալիորեն նվազում է:

3. Աղտի օրգանական ձևերի յուրացման ժամանակ շաքարասնկային օրգանիզմի սպիտակուց սինթեզելու ունակությունը զգալիորեն նվազում է, բայց բջիջների քանակական աճի ինտենսիվությունը պահպանվում է:

4. Յուրաց է տրված աղտի անօրգանական և օրգանական աղբյուրների գիտացված ազդեցությունը բջիջների քանակական աճի և սպիտակուցային նյութերի սինթեզի երևույթի վրա:

5. Ստացված արդյունքները հաստատում են, որ բարձրաբանակ բիոմասսայի և սպիտակուցի սինթեզի համար շաքարասնկային օրգանիզմները պահանջում են միաժամանակ աղտի օրգանական և անօրգանական ձևերը որոշ հարաբերությամբ:

6. Ստացված արդյունքները ցույց են տալիս, որ աերոբ և անաերոբ պայմաններում շաքարասնկերի պահանջը դեպի աղտային միացություններն զգալիորեն փոխվում են:

Ի տարբերություն նախորդ հետազոտությունների, մեր կողմից ստացված արդյունքները հաստատել են աղտային միացությունների սննդային արժեքի հետևյալ կարգը՝

Բիոմասսայի սինթեզի համար $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{միզանյութ} > \text{KNO}_3 > \text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{գլիկոկոլ}$, իսկ սպիտակուցային նյութերի սինթեզի համար $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{KNO}_3 > \text{գլիկոկոլ} > \text{միզանյութ}$:

Л И Т Е Р А Т У Р А — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ Г. Прингсгейм, Biochem. Z. 13, 2, 3, 121, 1907. ² Р. Торн, Wöchenschr. f. Brauer. N 1, 3, 1934. ³ С. А. Коновалов, Микробиол., 18, 3, 250, 1949. ⁴ Э. С. Бартон-Райт, Bioch & Biophys. Acta 3, 670, 1949. ⁵ Г. Финк и Я. Кребс, Biochem. L. 299, 1, 1938. ⁶ Е. Н. Одишова, Микробиол. 9, 253, 1940. ⁷ Г. Е. Круковская, Микробиол. 9, 321, 1941. ⁸ Б. Ольсон и М. Джоксон, J. Bact. 57, 235, 1949. ⁹ А. Шульц и С. Помпер, Arch. Biochem. 19, 184, 1948. ¹⁰ Р. Торн, J. Just. Brew. 52, 188, 1946. ¹¹ М. А. Тер-Карапетян, ДАН АрмССР, т. XXII, 59, 1956. ¹² Е. А. Плевако и Р. В. Гивартовски, Технология дрожжевого производства, М. 1949.

Г. В. Камалян, А. А. Костанян и А. А. Мнацаканян.

Влияние некоторых биогенных аминов на сдвиги белковых фракций крови и стимуляцию образования агглютининов

(Представлено Г. Х. Бунятяном 1. VII. 1957)

Сообщение II. Влияние холина и диэтаноламина на стимуляцию образования агглютининов и сдвиги белковых фракций крови кроликов при вакцинации вакциной паратифа телят.

В первом сообщении* нами было показано, что коламин и ацетилхолин стимулируют образование агглютининов при вакцинации кроликов паратифозной вакциной. При этом одновременно были обнаружены определенные сдвиги в белковых фракциях крови, а именно: увеличение количества альбуминов, β - и γ -глобулинов.

Учитывая структурные сходства коламина, холина и диэтанол-амина, а также возможность перехода их в организме друг в друга, мы заинтересовались вопросом действия диэтанол-амина и холина на образование агглютининов и на сдвиги белковых фракций сыворотки крови при вакцинации животных. Опыты ставились на 20 кроликах породы Советский Мардер 10—12-месячного возраста, средней упитанности, со средним живым весом 1600—1800 г. Подопытные кролики были разбиты на четыре группы, по пять кроликов в каждой. В I группу вошли кролики за № № 1, 2, 3, 4 и 5, во II группу—кролики за № № 6, 7, 8, 9 и 10, в III-группу—кролики за № № 11, 12, 13, 19 и 20 и в IV группу—кролики за № № 14, 15, 16, 17 и 18.

Кролики всех четырех групп подвергались двукратной вакцинации вакциной паратифа телят, изготовленной армавирской биофабрикой 9. IV. 1956 г., серия № 42, срок годности—2 года. Вакцина вводилась подкожно возрастающими дозами: по 0,5, 1 мл каждому кролику с интервалом 15 дней. Кроликам I группы в период двукратной вакцинации вводилось подкожно через день по 1 мг холина в 0,5 мл дистиллированной воды. Кроликам II группы вводилось по 15 мг диэтанол-амина на 1 кг живого веса по той же схеме. Кроликам III группы вводилось 12,5 мг коламина на 1 кг живого веса по той же схеме.

* ДАН АрмССР, т. XXV, № 2, 1957.

Как коламин, так и диэтаноламин вводились в нейтрализованном виде (нейтрализация производилась соляной кислотой). Кролики IV группы подвергались только двукратной вакцинации. Кровь кроликов всех четырех групп исследовалась как до начала опытов, так и через 15 дней после каждой вакцинации. В крови животных определялись: агглютинационный титр, количество общего белка и белковые фракции (методом электрофореза на бумаге). Первая вакцинация была произведена I. III. 1957 г. Результаты исследования сыворотки крови приводятся в табл. 1 и 2.

Из данных табл. 1 видно, что титр агглютининов в сыворотке крови кроликов, получавших холин по сравнению с результатом I вакцинации от 1:400—1:700 достиг 1:1200—1:1700, у кроликов, получавших диэтаноламин, от 1:200—1:700, достиг 1:1300—1:1700, у кроликов, получавших коламин, от 1:200—1:700 достиг 1:1300—1:1500. В это время у кроликов контрольной группы от 1:100—1:400, достиг 1:400—1:1100. Данные таблицы показывают стимулирующее свойство биогенных аминов в образовании агглютининов. У кроликов, получавших коламин, количество общего белка как после I, так и после II вакцинации увеличивается, разница в среднем составляет 0,78 г % от исходных данных. У кроликов, получавших диэтаноламин после I вакцинации имеет место понижение в количестве общего белка, а после II вакцинации, наоборот, оно увеличивается и достигает исходного уровня.

Количество альбуминов и α -1-глобулинов после II вакцинации, по сравнению с I незначительно уменьшается у кроликов контрольной группы и получавших диэтаноламин, по сравнению с исходным содержанием у кроликов, получавших диэтаноламин, больше на 0,248 г %. У кроликов, получавших холин, количество альбуминов и α -1-глобулинов, увеличивается по сравнению с исходными количествами на 0,45 г %, а у кроликов, получавших диэтаноламин, на 0,3 г %.

Количество α -2-глобулинов уменьшается у кроликов, получавших холин и коламин, по сравнению с I вакцинацией, а по сравнению с исходным количеством уменьшается также у кроликов, получавших диэтаноламин, а у кроликов контрольной группы, наоборот, количество α -2-глобулинов увеличивается. Количество β -глобулинов в сыворотке крови уменьшается по сравнению с вакцинацией и с исходными данными кроликов контрольной группы и получавших холин, наоборот, количество β -глобулинов увеличивается у кроликов, получавших коламин и диэтаноламин. Количество γ -глобулинов по сравнению с I вакцинацией уменьшается у кроликов контрольной группы и у кроликов, получавших холин. Увеличивается количество γ -глобулинов у кроликов, получавших диэтаноламин и коламин.

Исходя из вышеизложенного, мы приходим к следующим предварительным выводам.

1. Под действием холина и диэтанолamina стимулируется выра-

Результаты реакции агглютинации сыворотки крови у вакцинированных кроликов

[illegible]

Таблица 2

Сдвиги белковых фракций крови вакцинированных кроликов при введении биогенных амин.в.

Группы кроликов	Общий белок в г %			Альбумины и альфа-1-глобулины в г %			Альфа-2-глобулины в г %			Бетта-глобулины в г %			Гамма-глобулины в г %		
	до начала опытов	после пер-вой вакци-нации	после вто-рой вакци-нации	до начала опытов	после пер-вой вакци-нации	после вто-рой вакци-нации	до начала опытов	после пер-вой вакци-нации	после вто-рой вакци-нации	до начала опытов	после пер-вой вакци-нации	после вто-рой вакци-нации	до начала опытов	после пер-вой вакци-нации	после вто-рой вакци-нации
I—кролики, по-лучавшие хо-лин	4,314	4,55	4,326	2,267	2,514	2,718	0,542	0,692	0,475	0,658	0,682	0,567	0,832	0,839	0,531
II—кролики, по-лучавшие ди-этаноламин	4,34	3,92	4,35	2,28	2,699	2,528	0,599	0,405	0,565	0,46	0,407	0,606	0,361	0,347	0,675
III—кролики, получавшие ко-ламин	3,66	4,22	4,44	2,651	2,804	2,95	0,571	0,501	0,389	0,442	0,465	0,543	0,389	0,542	0,419
IV—кролики контрольной группы	3,91	3,83	3,77	2,41	2,21	2,207	0,426	0,501	0,504	0,529	0,518	0,444	0,538	0,593	0,456

ботка агглютининов, причем диэтаноламин и холин, по сравнению с коламином, действуют сравнительно интенсивнее.

2. Количество общего белка в сыворотке крови у кроликов, получавших коламин, несколько увеличивается, а у контрольной группы, наоборот, уменьшается.

3. Количество альбуминов и α -1-глобулинов крови несколько увеличивается у кроликов всех опытных групп, тогда как у кроликов контрольной группы уменьшается.

4. Количество α -2-глобулинов уменьшается у кроликов всех опытных групп, а у кроликов контрольной группы оно увеличивается. Причем в группе, получавшей коламин, уменьшается сильнее. Количество β -глобулинов увеличивается у кроликов, получавших диэтаноламин и коламин, а у кроликов контрольной группы уменьшается. У кроликов же, получавших холин, после I вакцинации почти не изменяется, а после II вакцинации также уменьшается. Количество γ -глобулинов у кроликов контрольной группы и у кроликов, получавших холин, уменьшается после II вакцинации, причем более у кроликов, получавших холин. У кроликов, получавших коламин, увеличивается более заметно после I вакцинации, у кроликов же, получавших диэтаноламин, заметно увеличивается после II вакцинации.

Ереванский зоотехническо-ветеринарный институт
Министерства сельского хозяйства СССР

Գ. Ռ. ՔԱՄԱԼՅԱՆ, Ա. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ և Ա. Ա. ՄԱՅԱԿԱՆՅԱՆ

**Մի քանի բիոգեն ամինների ազդեցությունն արյան սպիտակուցային
ֆրակցիաների փոփոխությունների և ազլյուտինինների
առաջացման խրանման վրա**

Հաղորդում II: Խոլինի և դիէթանոլամինի ազդեցությունն ազլյուտինինների առաջացման խրանման և հազարների արյան սպիտակուցային ֆրակցիաների փոփոխությունները վրա հազարներին հորքերի պարատիֆային վակցինայով պատվաստելու ժամանակ:

Առաջին հաղորդման մեջ մենք ցույց տվեցինք, որ կոլամինը և ալբումինոլինը ճաշարների վակցինացման ժամանակ, ազլյուտինինների առաջացման վրա ազդում են որպես խթանող ազդակներ, միաժամանակ նկատված է, որ այդ պրոցեսում արյան սպիտակուցային ֆրակցիաներում առաջանում են որոշակի փոփոխություններ:

Հաջորդ առնչությամբ կոլամինի, խոլինի և դիէթանոլամինի կառուցվածքային նմանությունը և օրգանիզմում նրանց մեկը մյուսին փոխանցվելու հնարավորությունը, մենք նպատակ դրեցինք ուսումնասիրել խոլինի և դիէթանոլամինի ազդեցությունը վերը նշված հարցում:

Մեր փորձերից ստացված արդյունքները հնարավորություն են տալիս հանդելու հետևյալ նախնական եզրակացությունների՝

1. Խոլինի և դիէթանոլամինի ազդեցության ներքո ազլյուտինինների առաջացումը կոնարոլի համեմատությամբ տեղի է ունենում ավելի ինտենսիվ, քան որում խոլինը և դիէթանոլամինը կոլամինի հետ համեմատած ազդում են ավելի ուժեղ:

2. Սպիտակուցների ընդհանուր քանակը արյան շրջուկում որոշ չափով ավելանում է կոլամին ստացող ճաշարների մոտ, իսկ կոնարոլ խմրի ճաշարների մոտ պակասում է:

3. Ակրումիւնների քանակը արյան մեջ որոշ չափով ավելանում է ամիւնների ստացող ճագարների մոտ, իսկ կոնտրոլ ճագարների մոտ պակասում է:

4. α-2-գլոբուլինների քանակը պակասում է ամիւն ստացող ճաւարների արյան մեջ, իսկ կոնտրոլ ճագարների մոտ՝ ընդհակառակն, ավելանում է, ըստ որում ավելի շատ պակասում է կոլամին ստացող ճագարների մոտ: γ-գլոբուլինների քանակն ավելանում է գիէթանոլամին և կոլամին ստացող ճագարների մոտ, իսկ կոնտրոլ խմբի ճագարների մոտ պակասում է: Խոլին ստացող ճագարների մոտ առաջին վակցինացիայից հետո գրեթե փոփոխութուն չի նկատվում, իսկ երկրորդ վակցինացիայից հետո պակասում է: γ-գլոբուլինների քանակն երկրորդ վակցինացիայից հետո պակասում է իոլին ստացող և կոնտրոլ խմբի ճագարների մոտ, ըստ որում ավելի շատ՝ խոլին ստացողների մոտ: Կոլամին ստացող ճագարների մոտ γ-գլոբուլինների քանակն ակնհայտ ավելանում է առաջին վակցինացիայից հետո, իսկ գիէթանոլամին ստացող ճագարների մոտ երկրորդ վակցինացիայից հետո:

АГРОХИМИЯ

А. Ш. Галстян

Влияние удобрений на активность каталазы в почве

(Представлено Г. С. Давтяном 27. V. 1957)

Биологическая активность почвы имеет большое значение для ее плодородия. Она может быть изучена с помощью ферментативных реакций. Наиболее характерным показателем биологической активности почвы является активность каталазы и инвертазы⁽¹⁾.

Поскольку активность каталазы является одним из характерных показателей биологической активности почвы, то необходимо выяснить, как отражаются на ее активности различные агротехнические приемы: обработка почвы, полив, внесение удобрений и т. д. Интересно выяснить, во всех ли случаях активность каталазы является отзывчивым показателем биологической активности почвы. С этой целью нами изучалось влияние минеральных и органических удобрений на активность каталазы в почве. Исследования проводились на образцах почв, взятых с полевых и вегетационных опытов, проводимых Лабораторией агрохимии АН АрмССР.

Средние образцы почвы составлялись путем смешивания шести индивидуальных образцов, взятых на глубину пахотного слоя по диагонали делянки. Активность каталазы определялась газометрически. Навеска просеянной почвы (1г) вносилась в стеклянную банку емкостью 100 см³, добавлялось около 0,5 г мела и 5 мл 3% перекиси водорода. Количество выделившегося молекулярного кислорода отсчитывалось при температуре 18—20 °С через полминуты, в течение первой минуты и затем на второй минуте. Контролем служила стерилизованная сухим жаром (при 180°С) почва.

Полевой опыт по удобрению озимой пшеницы был заложен в Спитакском районе на каштановой, карбонатной, среднесуглинистой почве. Опыт был заложен по пятерной схеме. удобрения вносились под вспашку—азот в виде 33% аммиачной селитры, фосфор—18% обыкновенного суперфосфата и калий в виде 55% хлористого калия. Результаты определения активности каталазы по вариантам опыта приводятся в табл. 1.

Приведенные данные по активности каталазы в различных вариантах опыта показывают, что при взаимодействии перекиси водорода с почвой удобренных вариантов выделяется меньше молекулярного кислорода, чем в случае взаимодействия с почвой не удобренного

Таблица 1

Влияние минеральных удобрений на активность каталазы в почве
(I.VII.1956 г.)

№	Варианты полевого опыта	Выделение O_2 в cm^3 в течение		
		0,5 мин.	1 мин.	2 мин.
1	Без удобрения	9,8	15,9	23,4
2	$N_{60} P_{60}$	7,6	12,9	19,7
3	$N_{10} K_{60}$	8,4	14,9	22,9
4	$P_{60} K_{60}$	8,0	14,2	20,5
5	$N_{60} P_{60} K_{60}$	7,9	13,8	20,4

варианта. Следовательно минеральные удобрения снижают активность каталазы в почве. Наибольшее снижение активности каталазы в почве имеет место в варианте, где вместе с аммиачной селитрой внесен суперфосфат. Инактивирование каталазы в почве очевидно происходит под действием кислотных остатков вносимых солей.

Исследованием влияния нитрата натрия на активность каталазы крови было выяснено, что нитратные анионы сильно ингибируют ее активность ⁽²⁾. Затем было установлено также торможение нитратом действия каталазы у ряда растений: кок-сагыза, сахарной свеклы, махорки ⁽³⁾, чая ⁽⁴⁾. Наши же исследования показали инактивацию каталазы в почве под влиянием удобрений. Причем было выяснено, что торможение действия каталазы в почве происходит не только под влиянием минеральных удобрений, но и органических (табл. 2).

Опыт по изучению влияния органических удобрений на урожай кукурузы был заложен на светло-бурой, карбонатной, среднесуглинистой, малоокультуренной почве (Шаумянский район). Результаты исследования показали, что органические удобрения как отдельно, так и совместно с минеральными снижают активность каталазы в почве. Это объясняется тем, что органические удобрения, в частности навоз, содержат значительное количество нитратных, фосфатных и других анионов. Кроме того при минерализации органического удобрения концентрация анионов в почве возрастает, что и вызывает инактивацию каталазы.

Из данных табл. 2 видно, что самая высокая активность каталазы обнаруживается в почве контрольного варианта, где количество нитратов на 1 кг сухой почвы составляет 8,7 мг, а самая низкая—в варианте NPK, где количество нитратов доходит до 63,2 мг. Такое сильное торможение действия каталазы в почве, как было сказано выше,

Таблица 2

Влияние органических и минеральных удобрений на активность каталазы в почве (30.VII.1956 г).

№	Варианты	Выделение O_2 в $см^3$ в течение			Колич. нитратов в мг на 1 кг сух почвы
		0,5 мин.	1 мин.	2 мин.	
1	Без удобрения	2,9	3,7	4,9	8,7
2	Навоз 40 т/га	1,4	2,3	3,6	13,5
3	Навоз 40 т/га Рс 300 кг/га	1,2	2,0	3,2	14,3
4	Навоз 20 т/га Торф 20 т/га	1,9	2,6	3,5	22,4
5	Навоз 5 т/га Торф 40 т/га	1,3	2,3	3,8	14,0
6	$N_{100} P_{100} K_{80}$	0,4	1,0	1,7	63,2

*) Рс —обыкновенный суперфосфат.

связано не только с нитратными анионами, но и фосфатными, и хлоридными.

С целью выяснения действия различных анионов и катионов на каталазную активность почвы был поставлен лабораторный опыт на каштановой, карбонатной почве из Ноемберянского района.

Соли были добавлены к почве соответственно их грамэквивалентам (на 1 кг почвы приходилось приблизительно от 0,1 до 0,3 г азота). После добавления солей почва тщательно смешивалась и оставлялась в течение месяца. Затем в образцах определялась активность каталазы.

Результаты анализов приводятся в табл. 3.

Таблица 3

Влияние некоторых солей на активность каталазы в почве

№	С о л и	Колич. добавл. соли в г на 1 кг почвы	Выделение O_2 в $см^3$ в течение		
			0,5 мин.	1 мин.	2 мин.
1	Без добавления	—	6,7	11,9	19,7
2	NH_4NO_3	0,800	4,9	8,0	12,9
3	NH_4C	0,535	4,5	8,1	12,2
4	$(NH_4)_3PO_4$	0,496	4,4	7,9	12,0
5	$(NH_4)_2SO_4$	0,660	4,2	7,2	11,6
6	KNO_3	1,010	5,1	9,3	15,6
7	$NaNO_3$	0,850	5,3	9,5	16,3
8	$Ca(NO_3)_2$	0,820	5,2	9,2	16,2

Приведенные данные показывают, что добавленные соли все без исключения снижали активность каталазы в почве. Причем из изучен-

ных анионов наибольшее тормозящее действие каталазы в почве оказывают сульфаты, наименьшее—нитраты. Последнее, по-видимому, можно объяснить тем, что после добавления солей в почву количество нитратов уменьшается, что происходит в результате сравнительно большего использования их микроорганизмами и процесса денитрификации. Катионы почти не влияют на каталазную активность почвы.

Торможение действия каталазы анионами имеет химическое объяснение (⁵). По современным представлениям каталаза является двухкомпонентным ферментом, простетическая группа которого содержит атом железа (⁶). Железо в простетической группе—гематине имеет шесть координационных связей, из коих одна замещена гидроксильной группой и составляет гидроксил гематина, обладающего в некоторой степени основными свойствами.

Разложение перекиси водорода каталазой происходит в результате ее реакции с гидроксидом гематина. Поскольку перекиси водорода присущи свойства слабой кислоты, то при взаимодействии с каталазой образуется промежуточное перекисное соединение, которое восстанавливается другой молекулой перекиси водорода.

При наличии анионов, которые имеют большое химическое сродство с атомом железа, гидроксильный ион вытесняется, тем самым анионами блокируется железо гематина и исключается возможность образования промежуточных перекисных соединений, т. е. не происходит присоединения перекиси к ферменту, что приводит к инаktivации каталазы. Таким образом блокирующее свойство анионов по отношению к атому железа гематина приводит к снижению каталазной активности почвы.

Однако торможение действия каталазы под влиянием различных анионов вовсе не означает, что внесенные органические и минеральные удобрения снижают биологическую активность почвы. Теперь агрохимической наукой твердо установлено, что применение удобрений является одним из решающих рычагов повышения плодородия почвы. А высокоплодородные почвы обладают высокой биологической активностью. Значит здесь необходимо искать другой показатель биологической активности. Ибо исходя из особенности инаktivации каталазы под влиянием удобрений мы не можем ее действие считать показателем биологической активности почвы при исследованиях вопросов удобрения.

Лаборатория агрохимии
Академии наук Армянской ССР

**Պարարտանյութերի ազդեցությունը կառավարող
ակտիվության վրա հողի մեջ**

Կառավարող ակտիվությունը հանդիսանում է հողի բիոլոգիական ակտիվությունը բնորոշող ցայտուն ցուցանիշներից մեկը: Անհրաժեշտ է իմանալ թե կառավարող գործունեության վրա ինչպես են ազդում տարբեր ագրոտեխնիկական միջոցառումները, որոնք կիրառվում են հողի բերրիությունը բարձրացնելու նպատակով: Այս աշխատանքում ուսումնասիրվել է հանքային և օրգանական պարարտանյութերի ազդեցությունը կառավարող ֆերմենտի ակտիվության վրա հողում:

Ուսումնասիրությունների տվյալների հիման վրա պարզվել է, որ կիրառվող հանքային և օրգանական պարարտանյութերն իջեցնում են կառավարող ակտիվությունը հողի մեջ:

Վերջինս բացատրվում է նրանով, որ հողը մոծված պարարտանյութերի մեջ եղած թթվային անիոնները միանում են կառավարող հեմինային խմբի երկաթի ատոմի հետ, դուրս մղելով նրա հետ կապված հիդրօքսիլային խմբին: Այսպիսով հեմինային խումբը զրկվում է ջրածնի պերօքսիդի հետ փոխազդելու հնարավորությունից: Հիմնականում այս երևույթի հետևանքով էլ տեղի է ունենում կառավարող ինակտիվացումը հողի մեջ:

Սակայն կառավարող ինակտիվացումը բոլորովին էլ չի նշանակում, որ կիրառվող պարարտանյութերն իջեցնում են հողի բիոլոգիական ակտիվությունը: Ընդհակառակը, այժմ ապացուցված է, որ պարարտանյութերի կիրառումը հանդիսանում է հզոր միջոցառում հողի բերրիության բարձրացման գործում: Իսկ բերրի հողերն ունենում են բարձր բիոլոգիական ակտիվություն: Հետևաբար ելնելով պարարտանյութերի ազդեցության տակ կառավարող ինակտիվացման փաստից, չի կարելի նրա գործունեությունը գիտել, որպես հողի բիոլոգիական ակտիվության ցուցանիշ պարարտացման հարցերի ուսումնասիրության ժամանակ:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ В. Ф. Купревич, ДАН СССР, 79, № 5 (1951). ² А. А. Культюгин и Н. С. Ко-
нашенков, Биохимия, 4, вып. 2 (1939). ³ Л. К. Островская, Биохимия, 15, вып. 1 (1950).
⁴ М. А. Бокучава, ДАН СССР, 60, № 3 (1948). ⁵ Д. М. Михлин и З. С. Броновицкая,
ДАН СССР, 65, № 3 (1949) ⁶ Дж. Б. Самнер и Г. Ф. Сомерс, Химия ферментов и
методы их исследования, ИЛ, М., 1948.

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Л. Мнджоян, академик АН Армянской ССР и А. А. Ароян

Исследование в области производных фурана

Сообщение XVII. Хлорэтилирование эфиров фуран-2-карбоновой кислоты и некоторые применения полученных соединений в органическом синтезе.

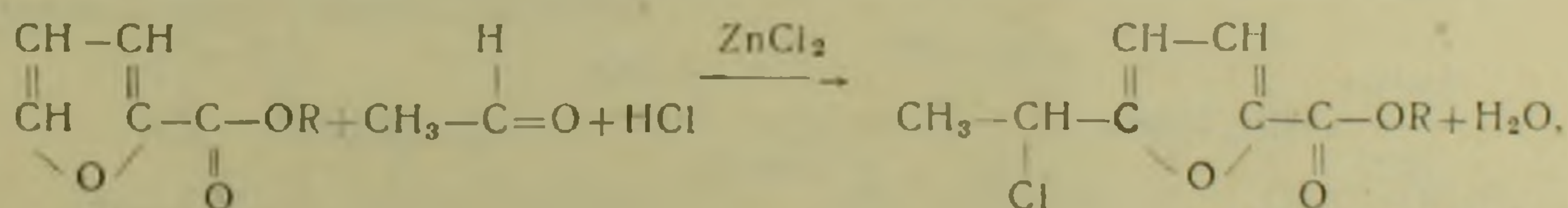
(Представлено 22.II.1956)

Реакция хлорметилирования, хорошо изученная в области ароматических соединений (¹), в последние годы с успехом применяется и в гетероциклическом ряду. В литературе встречаются работы по хлорметилированию производных фурана (²), тиафена (³), тиафта (⁴) и других гетероциклов (⁵).

По аналогии с реакцией хлорметилирования вместо формальдегида были применены другие алифатические альдегиды, в результате чего в ароматическом ряду синтезированы некоторые α-хлоралкилпроизводные (⁶). Однако реакция хлоралкилирования в ряду гетероциклических соединений еще не исследована. Между тем изучение этой реакции и разработка методов синтеза хлоралкилпроизводных открыли бы широкие возможности для органического синтеза.

В связи с изложенным представлял интерес исследовать реакцию хлоралкилирования эфиров фуран-2-карбоновой кислоты. В основу наших работ были положены данные, полученные при хлорметилировании эфиров этой же кислоты (⁷).

Хлорэтилирование проводилось по приведенной ниже схеме.



где радикал представляет собой метильный и этильный остатки.

Ввиду того, что оптимальная температура реакции хлорметилирования алкиловых эфиров фуран-2-карбоновой кислоты выше температуры кипения ацетальдегида, хлорэтилирование указанных эфиров в условиях реакции хлорметилирования не представлялось возможным осуществить; кроме того, растворение ацетальдегида в хлороформе сопровождается выделением значительного количества тепла. Эти обстоятельства вызвали необходимость уточнить условия реакции хлорэтилирования эфиров фуран-2-карбоновой кислоты.

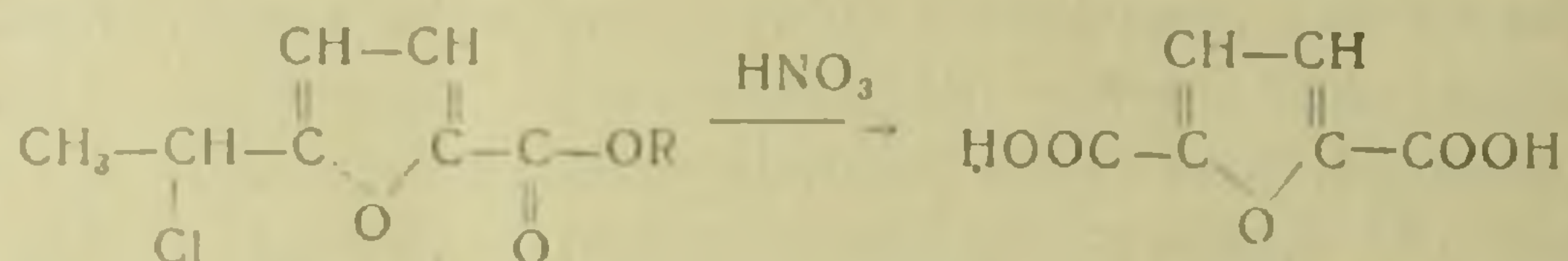
Проведенные опыты показали, что при сравнительно высоких температурах хлорэтилирование происходит быстрее, но одновременно увеличивается и скорость побочных реакций, вследствие чего выход основного продукта падает.

Нами был применен и параальдегид, который обладает высокой температурой кипения и, растворяясь в хлороформе, не выделяет тепла, однако при этом все же имеет место образование побочных продуктов; поэтому реакцию хлорэтилирования необходимо проводить в условиях низкой температуры. Разработанные нами оптимальные условия приведены в экспериментальной части. При сравнении этих условий с условиями хлорметилирования можно прийти к заключению, что хлорэтилирование протекает труднее.

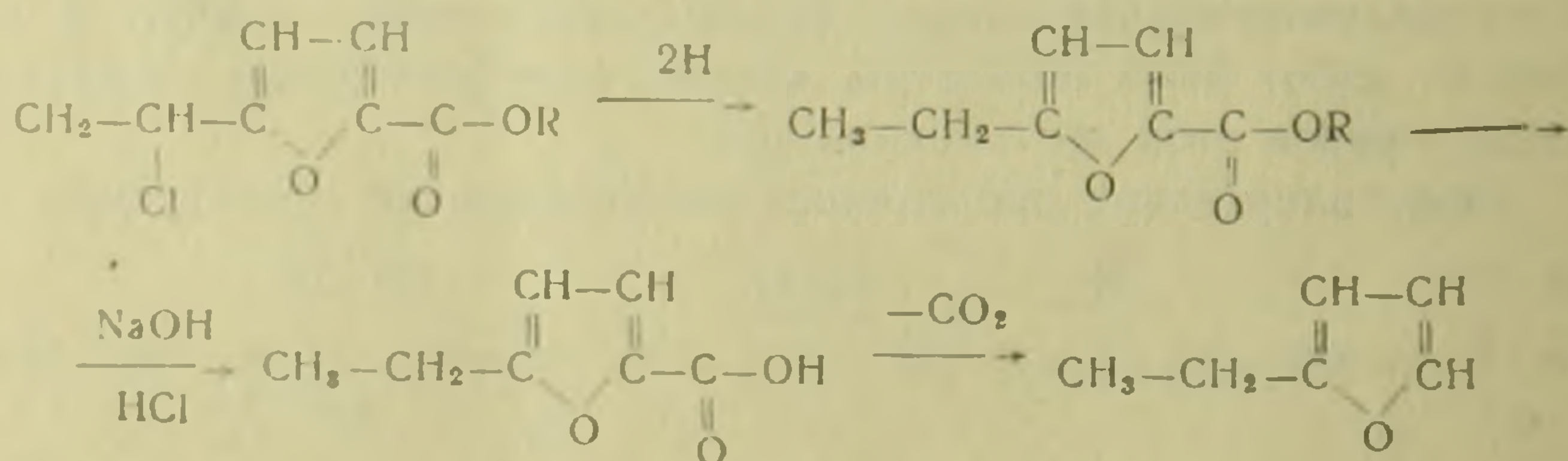
Попытки применения других алифатических альдегидов, как: пропионового, масляного, изомасляного, оказались безуспешными; хлоралкилирование в случае хлорэтилирования не происходит. Увеличение количества катализатора, хлористого водорода, а также повышение температуры не привели к положительным результатам.

Местонахождение хлорэтильной группы было определено:

а) окислением полученных соединений азотной кислотой до фуран-2,5-дикарбоновой кислоты



б) восстановлением хлорэтилпроизводных до эфиров 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты с дальнейшим омылением до свободной кислоты и затем декарбоксилированием до 2-этилфурана



Соединения, полученные по второму ряду реакций, как: 5-этилфуран-2-карбоновая кислота и ее алкиловые эфиры, привлекли наше внимание с точки зрения использования в качестве исходных продуктов в синтезах биологически активных веществ. В связи с этим мы попутно исследовали реакцию восстановления эфиров 5-хлорэтилфуран-2-карбоновых кислот.

Восстановление соединений такого типа обычно проводится цинковой пылью в уксусной кислоте. Однако, как показали данные, в нашем случае не всегда достигались удовлетворительные результаты.

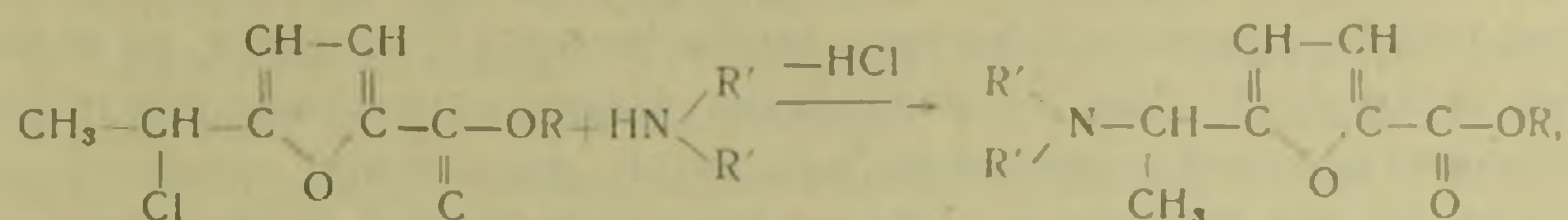
Применение имеющейся в продаже цинковой пыли давало низкие выходы, использование же цинка достаточной чистоты повысило выход только до 55—60% теорин.

Проведение реакции в смеси уксусной и соляной кислот также не дало удовлетворительных результатов. Наилучших результатов мы достигли при восстановлении хлорэтиловых эфиров цинковой пылью и хлористым водородом в среде ледяной уксусной кислоты. При этом восстановление заканчивается в течение 2—3 часов и выход полученных соединений доходит до 78—82%.

Омыление эфиров, с выходами порядка 85—87%, осуществляется 10—15% водным раствором едкого натра.

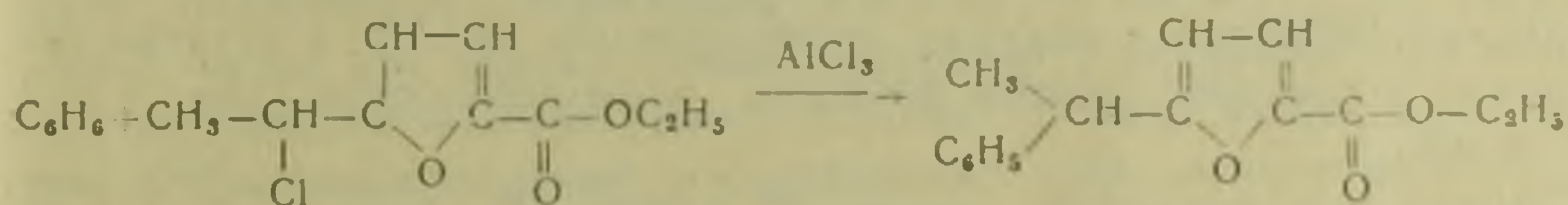
Полученные 5-(хлорэтил) производные были применены также в некоторых других реакциях.

Так, взаимодействием со вторичными аминами были получены соответствующие третичные амины

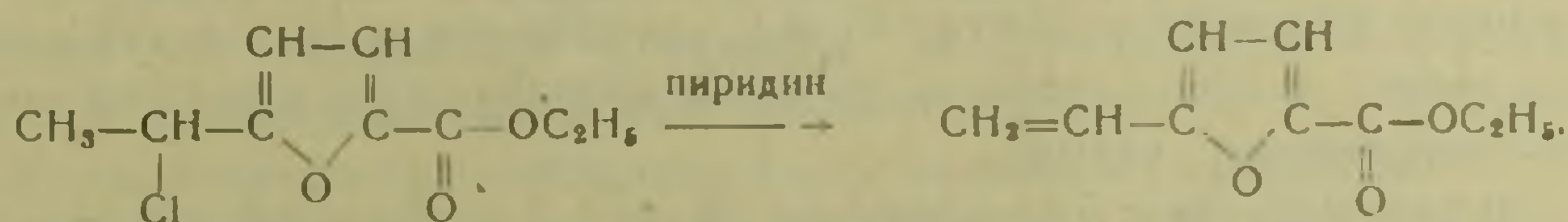


где R и R' = метил, этил.

С бензолом, в присутствии каталитических количеств треххлористого алюминия, этиловый эфир 5-(α-хлорэтил)фуран-2-карбоновой кислоты образует, соответственно, этиловый эфир 5-(α-фенилэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты.

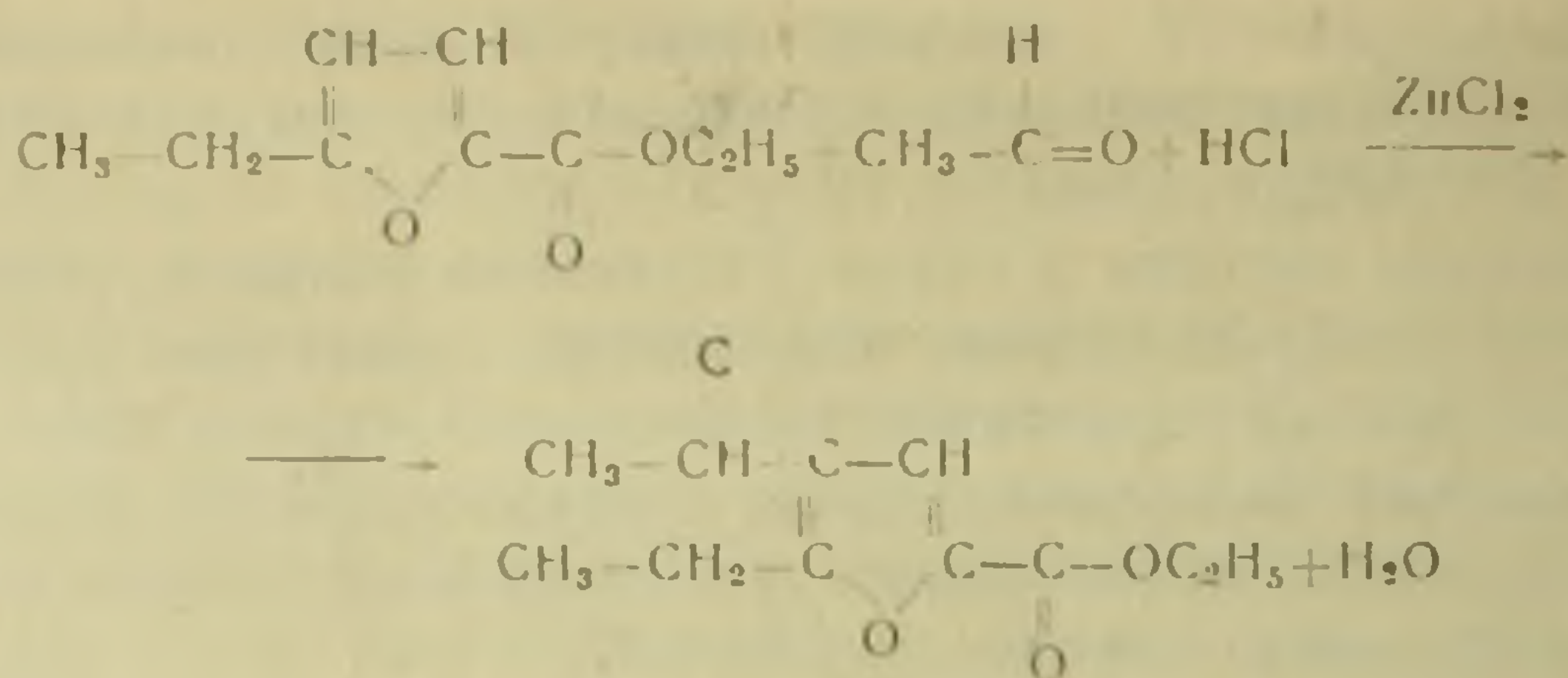


При нагревании с пиридином в среде толуола или ксилола отщепляется хлористый водород и образуется этиловый эфир 5-винил-фуран-2-карбоновой кислоты



представляющий собой подвижную жидкость, которая при стоянии полимеризуется, а затем, по истечении некоторого времени, превращается в прозрачную стекловидную массу светло-желтого цвета.

Было проведено также хлорэтилирование этилового эфира 5-этил-фуран-2-карбоновой кислоты. Установлено, что этот эфир легко подвергается хлорэтилированию, образуя этиловый эфир 5-этил-4-(α-хлорэтил) фуран-2-карбоновой кислоты.



Экспериментальная часть. Этиловый эфир 5-(α -хлорэтил) фуран-2-карбоновой кислоты. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и газоотводной трубкой, помещают 35 г этилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты (⁸), 8 г безводного хлористого цинка и 75 мл хлороформа. Перемешиваемую смесь охлаждают до 0—1° и приливают в течение 20—30 минут 22 г ацетальдегида с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 4—5°. После прибавления всего количества ацетальдегида капельную воронку заменяют изогнутой стеклянной трубкой, достигающей до дна колбы, и, продолжая энергичное перемешивание, пропускают ток сухого хлористого водорода; при этом температуру смеси поддерживают в пределах 4—5°. После насыщения продолжают пропускать более медленный ток хлористого водорода в течение одного часа, затем дают температуре смеси подняться до комнатной и продолжают перемешивать еще 2,5—3 часа. Содержимое колбы 2—3 раза промывают ледяной водой, тщательно отделяют водный слой, отгоняют растворитель в вакууме водоструйного насоса и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, перегоняющуюся при 117—121°/3 мм.

Выход 39,3 г или 77,4% теории. d_4^{20} 1,1839; n_D^{20} 1,5042; MR_D найдено 50,70; MR_D вычислено 48,79. Найдено %: Cl 17,44; $C_9H_{11}ClO_3$. Вычислено %: Cl 17,51.

Метилловый эфир 5-(α -хлорэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты. Смесь 31,5 г метилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты (⁸), 8 г безводного хлористого цинка, 75 мл хлороформа и 22 г ацетальдегида помещают в круглодонную колбу и проводят хлорэтилирование по вышеприведенному методу.

Метилловый эфир 5-(α -хлорэтил) фуран-2-карбоновой кислоты перегоняется при 108—110°/3 мм. Выход 36,6 г или 77,4% теории. d_4^{20} 1,2365; n_D^{20} 1,5128; MR_D найдено 45,76; MR_D вычислено 44,17. Найдено %: Cl 18,81 вычислено %: Cl 18,82.

Этиловый эфир 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с газоотводной трубкой, термометром и стеклянной трубкой для ввода хлористого водорода, помещают 50,6 г этилового эфира 5-(α -хлор-

этил)-фуран-2-карбоновой кислоты и 150 мл ледяной уксусной кислоты. При энергичном перемешивании в течение 20—30 минут небольшими порциями вносят 49 г цинковой пыли. Затем пропускают ток сухого хлористого водорода с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 55—65°. После насыщения нагревают на водяной бане в течение 30—40 минут и при охлаждении вливают в 400 мл воды со льдом. Отделяют верхний слой, водный тщательно экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты промывают водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушат над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая продукт, кипящий при 91—92°/4 мм. Выход 33,7 г или 80,1 % теории.

d_4^{20} 1,0618; n_D^{20} 1,4835; MR_D найдено 45,28;
вычислено 43,92. Найдено %: С 64,27; Н 7,14;
 $C_9H_{12}O_3$ вычислено %: С 64,26; Н 7,19.

Метиловый эфир 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты. Смесь 47,1 г метилового эфира 5-(α -хлорэтил)-фуран-карбоновой кислоты, 49 г цинковой пыли и 150 мл ледяной уксусной кислоты восстанавливают по примеру предыдущего этилового эфира. После отгонки растворителя, остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 84—85°/4 мм. Выход 30,9 г или 80,3% теории.

d_4^{20} 1,0946; n_D^{20} 1,4900; MR_D найдено 40,71;
вычислено 39,30. Найдено %: С 62,54; Н 6,71;
 $C_8H_{10}O_3$. Вычислено %: С 62,32; Н 6,55.

5-Этилфуран-2-карбоновая кислота. Смесь 33,6 г этилового эфира 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты и 150 мл 10 % раствора едкого натра при перемешивании нагревают с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 1,5 часа. Экстрагируют эфиром и при перемешивании и охлаждении водой подкисляют 10% соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделившуюся кислоту отсасывают, высушивают и перекристаллизовывают из бензола; т. п. 92—93°. Выход 24,3 г или 86,8% теории. Найдено %: С 60,16; Н 5,68; $C_7H_8O_3$ вычислено %: С 60,06; Н 5,71.

2-Этилфуран. В широкогорлую перегонную колбу с боковым тубусом для термометра помещают 14 г 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты и присоединяют к ней длинный холодильник. Приемником служит змеевиковый конденсатор, погруженный в охлаждающую смесь. Колбу нагревают на сплаве Вуда до 185—195°; при этой температуре происходит равномерное декарбоксилирование кислоты. Собранный дистиллят сушат над обезвоженным сернокислым натрием и перегоняют при 87—88°/670 мм. Выход 7,2 г или 75% теории.

d_4^{20} 0,8977; n_D^{20} 1,4332; MR_D найдено 27,84;
 C_6H_8O вычислено 28,42. (По литературным данным⁹⁾).
т. кип. 91—93°/760 мм d_{15}^{13} 0,9120; n_D^{13} 1,4466). Найдено %: С 74,83
Н 8,21; C_6H_8O вычислено %: С 75,00, Н 8,33.

Окисление этилового эфира 5-(α-хлорэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты. Смесь 10,1 г этилового эфира 5-(α-хлорэтил) фуран-2-карбоновой кислоты, 80 мл азотной кислоты ($\alpha=1,36$) и 30 мл воды нагревают до начала реакции. Прекращают обогрев и, дожидая пока спадет бурное течение реакции, кипятят смесь в течение 4—6 часов. После охлаждения отсасывают осадок фуран-2,5-дикарбоновой кислоты, который перекристаллизовывают из воды. Фуран-2,5-дикарбоновая кислота разлагается при 300—320°.

Найдено %: С 45,93; Н 2,78;

$C_6H_4O_5$; вычислено %: С 46,15; Н 2,56.

Этиловый эфир-5(α-диметиламиноэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты. Смесь 20,2 г этилового эфира 5-(α-хлорэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты и 11,2 г диметиламина в 70 мл сухого бензола нагревают в запаянной стеклянной трубке в водяной бане в течение 15 часов. Затем, при охлаждении и перемешивании приливают соляной кислоты до кислой реакции на конго. Отделив бензольный слой, водный насыщают углекислым натрием, приливают 2—3 мл раствора едкого натра и многократно экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая продукт, кипящий при 109—111°/2. Выход 16,1 г или 76,7% теории. d_4^{20} 1,0418; n_D^{20} 1,4915; MR_D найдено 58,78;

MR_D вычислено 57,10. Найдено %: С 62,49; Н 8,12; N 6,78;

$C_{11}H_{17}NO_3$. Вычислено %: С 62,53; Н 8,11; N 6,62;

Метилловый эфир 5-(α-диметиламиноэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты. Получен аналогичным образом. Т. кип. 103—105°/2 мм.

Выход 75,3% теории. d_4^{20} 1,0770; n_D^{20} 1,4970

MR_D найдено 53,57; MR_D вычислено 52,48. Найдено %: С 60,75;

Н 7,79; N 6,85; $C_{10}H_{15}NO_3$ вычислено %: С 60,89;

Н 7,66; N 7,10.

Этиловый эфир 5-(α-диэтиламиноэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты. Способ получения аналогичен; т. кип. 141—142°/4 мм.

Выход 73,5% теории. d_4^{20} 1,0165; n_D^{20} 1,4880; MR_D найдено 67,83.

MR_D вычислено 66,34. Найдено %: С 65,20;

Н 8,84; N 6,00; $C_{13}H_{21}NO_3$ вычислено %: С 65,24;

Н 8,84; N 5,85.

Метилловый эфир-5-(α-диэтиламиноэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты. Т. кип. 115—117°/2 мм. Выход 74,7 % теории.

d_4^{20} 1,0360; n_D^{20} 1,4950; MR_D найдено 63,41

MR_D вычислено 61,72. Найдено %: С 64,22; Н 8,23; N 6,20;

$C_{12}H_{19}NO_3$ вычислено %: 63,97; Н 8,50; N 6,21;

Этиловый эфир 5-винилфуран-2-карбоновой кислоты. Смесь 20,2 г этилового эфира 5-(α-хлорэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты, 19,7 г сухого пиридина и 50 мл толуола кипятят с обратным холодильником в течение 5—6 часов. Затем к содержимому колбы при

охлаждении и перемешивании приливают 20 % соляной кислоты до кислой реакции на конго. Отделяют водный слой, экстрагируют его бензолом и присоединяют к основному продукту. Высушив над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 105—109°/3,5 мм. Выход 7,5 г или 45,2% теории.

d_4^{20} 1,1303; n_D^{20} 1,5150; MR_D найдено 44,32;

MR_D вычислено 43,46. Найдено %: С 64,81; Н 5,87;

$C_9H_{10}O_3$ вычислено %: С 65,04; Н 6,06.

Этиловый эфир 5-(α -фенилэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 30,3 г этилового эфира 5-(α -хлорэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты и 175 мл сухого бензола. При перемешивании в течение 30 минут, маленькими порциями прибавляют 15 г безводного хлористого алюминия и нагревают на водяной бане при температуре бани, равной 75—80° в продолжение 4—5 часов. Затем, охлаждая льдом, при перемешивании, вносят в колбу 50—100 г льда и приливают через капельную воронку разбавленной соляной кислоты до исчезновения желтоватой тягучей массы со стенок колбы. Отделяют бензольный слой, водный экстрагируют эфиром и присоединяют к основному продукту. Соединенный раствор промывают водой, высушивают прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 162—163°/3 мм. Выход 19,5 г или 53,3% теории, d_4^{20} 1,1086; n_D^{20} 1,5420;

MR_D найдено 69,35; MR_D вычислено 68,03.

Найдено %: С 73,67; Н 6,68; $C_{15}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 73,74; Н 6,60.

5-(α -Фенилэтил) фуран-2-карбоновая кислота. 24,4 г этилового эфира 5-(α -фенилэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты омыляют 75 мл 10% раствора едкого натра по описанию, данному для 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты. Выделившуюся кислоту перекристаллизовывают из смеси (1:1) бензола с петролейным эфиром; т. п. 102—104°. Выход 18,3 или 84,7% теории.

Найдено %: С 67,18; Н 8,13; $C_{13}H_{12}O_3$

Вычислено %: С 67,34; Н 8,23.

Этиловый эфир 5-этил-4-(α -хлорэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты. В круглодонную колбу помещают 16,8 г этилового эфира 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты, 3,5 г безводного хлористого цинка, 75 мл хлороформа, 8,8 г ацетальдегида и реакцию хлорэтилирования проводят по описанию, данному для 5-хлорэтилпроизводного.

После отгонки растворителя в вакууме водоструйного насоса остаток перегоняют на сплаве Вуда в вакууме, собирая продукт, кипящий при 117—123°/2 мм.

Выход 16,5 г или 71,7% теории.

d_D^{20} 1,1236; n_D^{20} 1,4995; найдено 60,33; MR_D вычислено 58,03.
Найдено %: Cl 15,33; $C_{11}H_{15}ClO_3$ вычислено %: Cl 15,45.

Выводы. 1. Изучена реакция хлорэтилирования эфиров фуран-2-карбоновой и 5-этилфуран-2-карбоновой кислот ацетальдегидом (или параальдегидом) и хлористым водородом. Разработан метод получения соответствующих хлорэтиллированных с 70—77% выходами.

2. Исследованы некоторые пути применения полученных соединений в органическом синтезе: конденсация с вторичными аминами, восстановление, конденсация с бензолом, отщепление хлористого водорода. В результате синтезированы: метиловые и этиловые эфиры 5-(α -диметиламино)-и 5-(α -диэтиламино)-этилфуран-2-карбоновых кислот, метиловые и этиловые эфиры 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты, и соответственно 5-этилфуран-2-карбоновая кислота, этиловый эфир 5-винилфуран-2-карбоновой кислоты, этиловый эфир 5-(α -фенилэтил) фуран-2-карбоновой кислоты и 5-(α -фенилэтил)-фуран-2-карбоновая кислота.

Институт тонкой органической химии
Академии наук Армянской ССР

Ս. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ ԵՎ Զ. Ա. ԶԱՐՍՅԱՆ

Հետազոտությունն ֆուրանի ածանցյալների բնագավառում

Հաղորդում XVII: ֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների բյուրեղիկումը և ստացված միացությունների մի քանի կիրառությունները օրգանական սինթեզում

Բյուրեղիկման սեպտիկայի նմանությունը, ֆորմալդեհիդի փոխարենն օգտագործելով այլ ալդեհիդներ, մի շարք արոմատիկ միացություններից ստացված են համապատասխան α -հալոդենատալիկ ածանցյալներ: Սակայն չլուծարվելիս սեպտիկայի միացությունների շարքում ուսումնասիրված չէ: Մինչդեռ այդ սեպտիկայի ուսումնասիրությունը և համապատասխան բյուրեղիկ ածանցյալների սինթեզի մեթոդների մշակումը որոշակի հետաքրքրություն է ներկայացնում օրգանական սինթեզի տեսակետից:

Մենք նպատակահարմար համարեցինք ուսումնասիրել ֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների բյուրեղիկման սեպտիկան: Որպես ելակետ օգտագործել ենք այդ էսթերների բյուրեղիկման վերաբերյալ նախորդ աշխատանքի տվյալները: Սակայն այդ էսթերների բյուրեղիկումը հնարավոր չէր իրականացնել նույն պայմաններում, ինչ պայմաններում կատարվում է նրանց բյուրեղիկումը: Այդ պատճառով անհրաժեշտ էր որոշ փոփոխություններ կատարել սինթեզի իրականացման պայմաններում: Հաջողվեց գտնել այնպիսի պայմաններ, որոնցում այդ էսթերները բյուրեղանում են 75—77% ելքերով:

Բյուրեղիկ խմբի տեղը որոշելու նպատակով այդ միացություններն օքսիդացրել ենք մինչև ֆուրան-2,5-դիկարբոնաթթու, ինչպես նաև վերականգնել ենք մինչև 5-էթիլ-ֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների, ստացնացրել մինչև 5-էթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի և դիկարբօքսիլացնելով այն ստացել 2-էթիլֆուրան: 5-էթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի ստացման պրեպարատիվ եղանակ մշակելու նպատակով ուսումնասիրել ենք 5-(α -բյուրեղի) ֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների վերականգման սեպտիկան տարբեր պայման-

ներում: Լիմենից լավ արդյունքներ (78—82⁰/₀ ելքեր) ստացվում են այդ էսթերները ստացային քաղախաթթվի միջավայրում ղինկով և քլորաջրածնով վերականգնելիս:

5-(2-քլորէթիլ) ֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերները սդտադործել ենք մի քանի սինթեզներում: Այդ միադուխուները և երկրորդային ամինների կոնդենսացումից բազալանաչափ չարձր ելքերով (70—75⁰/₀) ստացվում են 5 (2-դիալկիլամինէթիլ) ֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերներ: 5-(2-քլորէթիլ)ֆուրան-2-կարբոնաթթվի էթիլ էսթերը բենզոլի հետ, ալյումինումի տրիքլորիդի կատալիսիկ բանակուխուները ներկայությամբ 53⁰/₀ ելքով առաջացնում է համապատասխան 5-2-ֆենիլաժանցյալ, իսկ վերջինիս սալոնացումից ստացվում է 5-(2-ֆենիլէթիլ) ֆուրան-2-կարբոնաթթու: Պիրիդինը հետ տոլուոլի կամ քսիլոլի միջավայրում եռացնելիս ստացվում է 5-վինիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթեր:

Ուսումնասիրել ենք նաև 5-էթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի էթիլէսթերի քլորէթիլումը: Պարզվեց, որ այն բավականին հեշտ կերպով քլորէթիլանում է և 71⁰/₀ ելքով առաջանում է 4-(2-քլորէթիլ) 5-էթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի էթիլ էսթեր:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ Փ. Рейнольд и К. Мак-Кивер, Органические реакции, т. 1, стр. 84 (1948);
² Р. Андризано, Att. Chim. (Rome) 40,30 (1950). [С. А. 45.7563а (1951)]; О. Мольденгауер, Г. Траутманн, Ann. 580, 169 (1951); [С. А. 48,3953h (1954)]; ³ Ф. Бликке, И. Буркгальтер, J. Am. chem. Soc. 64, 477 (1942); П. Коньян и П. Каньян, Bull. Soc. chim. France, 1952, 713 [С. А. 47,7483с (1953)]. ⁴ Ф. Бликке и Г. Шитс, J. Am. Chem. Soc, 70, 3768 (1948). ⁵ Л. Вайслер и А. Чегак, С. А. 44.2037f (1950). ⁶ Р. Келе, Compt. rend. 202, 956 (1936); [С. А. 30, 4158' (1936)]. Р. Келе, Bull. Soc. chim. France. 196 (1940); [С. А. 34, 5425' (1940)]; М. Англанд, Compt. rend. 210, 52 (1940); [С. А. 34, 1980³(1940)]. ⁷ А. А. Мнджоян, М. Т. Григорян, ДАН АрмССР 17.101 (1953). ⁸ Синтезы гетероциклических соединений, вып. 1, стр. 34(1956). ⁹ Р. Роль, Compt. rend. 200, 1481 (1935); [С. А. 29.7973⁹ (1935)].

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Л. Мнджоян, академик АН Армянской ССР, В. Г. Африкян,
М. Т. Григорян и Э. А. Маркарян

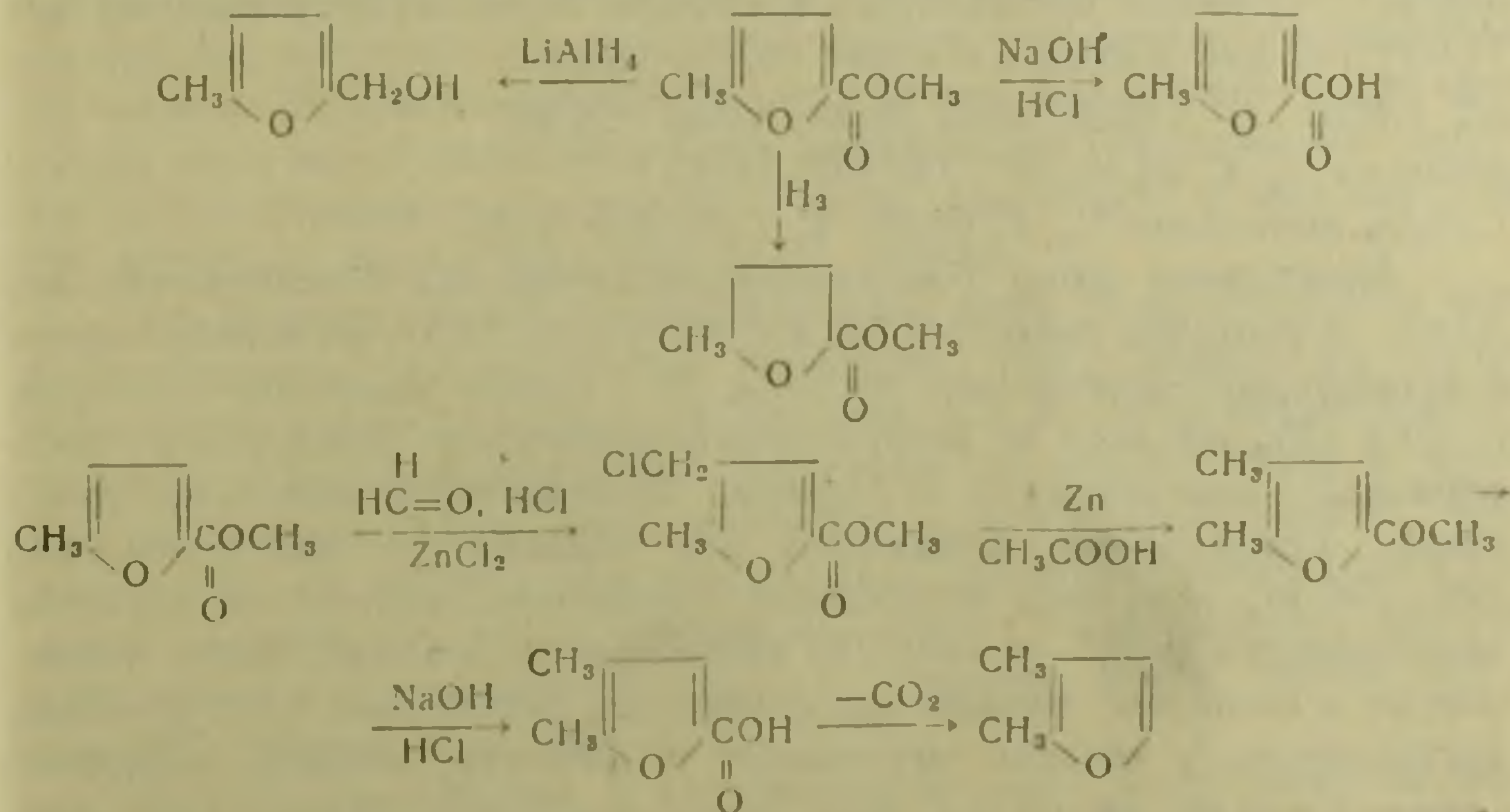
Исследование в области производных фурана

Сообщение XVIII. Некоторые превращения метилового эфира
5-метилфуран-2-карбоновой кислоты

(Представлено 12.V.1956)

Ранее нами было показано (¹), что восстановлением алкиловых эфиров 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты, и дальнейшим омылением щелочью продукта реакции, можно получить 5-метилфуран-2-карбоновую кислоту. Предложенный нами метод, обеспечивающий легкий доступный путь синтеза и наиболее высокий выход, выдвигает эту кислоту в ряд веществ, могущих найти, в качестве исходных продуктов, широкое применение в области синтеза производных фурана.

Исходя из промежуточного метилового эфира 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты, были разработаны методы получения некоторых соединений, которые изображены следующей схемой



Восстановленный алюмогидридом лития эфир, с высоким выходом (85.7%), образует 5-метилфурфуроловый спирт, который по данным литературы получается только путем восстановления продуктов

дегидратации сахаров ⁽²⁾. Гидрирование фуранового кольца эфира проводится под давлением в присутствии катализатора—никель на окиси хрома. Выход 5-метилтетрагидрофуранкарбонового эфира достигает 81,2% теории.

Второе направление реакций предусматривает хлорметилирование исходного метилового эфира 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты и некоторые превращения продукта реакции. В качестве растворителя, кроме хлороформа, можно применять дихлорэтан, тетрахлорэтан или четыреххлористый углерод; выход хлоропродукта при этом не изменяется. Восстановление последнего ведет к 4,5-диметилпроизводному, которое затем, омыляясь, дает 4,5-диметилфуран-2-карбоновую кислоту. Декарбоксилирование кислоты образует соответственно 4,5-диметилфуран.

Райхштайн ⁽³⁾ получил 4,5-диметилфуран-2-карбоновую кислоту сложным рядом реакций, исходя из диэтил-2-(4,5-диметил-3-карбэтоксифурфурил) ацетата. В последней стадии синтеза гидролизом 4,5-диметил-2-фуронитрила автор переходит к соответствующей кислоте.

Экспериментальная часть. 5-метилфурфуроловый спирт. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают раствор 8,8 г алюмогидрида лития в 400 мл абсолютного эфира и при перемешивании приливают, в течение одного часа, раствор 14 г метилового эфира 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты в 150 мл сухого эфира. Реакционную смесь оставляют на ночь и затем, при перемешивании по каплям, осторожно прикапывают 40—45 мл воды, отфильтровывают и осадок промывают абсолютным эфиром. Соединенные экстракты высушивают над безводным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме при 78—79°/12 мм. Выход 9,6 г или 85,7% теории.

n_D^{20} 1,4890; d_4^{20} 1,0838; M_{R_D} 29,85; вычис. 29,94.

Найдено %: С 64,46; Н 7,06; ОН 14,01.

$C_6H_8O_2$ вычислено %: С 64,28; Н 7,14; ОН 15,2.

Метилловый эфир 5-метилтетрагидрофуран-2-карбоновой кислоты. В автоклав, емкостью 150 мл, загружают 28,0 г метилового эфира 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты, 30 г сухого метилового спирта, и 3,0 г (5% по весу от загруженного количества продукта и растворителя) измельченного в порошок катализатора—никель на окиси хрома. Гидрирование производят при температуре 160° и давлении 130—150 ат.; при этом поглощение требуемого количества водорода заканчивается за 3,5—4 часа. По окончании поглощения, когда температура в автоклаве доходит до комнатной, разгружают его, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 83—86°/11 мм. Выход 23,4 г или 81,2% теории. n_D^{20} 1,4350; d_4^{20} 1,0509; M_{R_D} 35,79; вычислено 36,62.

Метилловый эфир 4-хлорметил-5 метилфуран-2-карбоновой кислоты. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и изогну-

той стеклянной трубкой, доходящей до дна колбы (для ввода хлористого водорода), помещают 14,0 г метилового эфира 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты, 80 мл сухого хлороформа, 45 г параформальдегида и 3,4 г безводного хлористого цинка.

При перемешивании смеси, пропускают в колбу через промывную склянку с серной кислотой быстрый ток хлористого водорода; при этом температура смеси постепенно повышается. В случае повышения температуры более $5-7^{\circ}$ следует охлаждать колбу охлаждающей смесью. По истечении 50—60 минут, параформальдегид полностью переходит в раствор, саморазогревание постепенно прекращается и смесь принимает светло-красную окраску. Далее, охлаждающую баню удаляют и перемешивание продолжают до тех пор, пока смесь не примет комнатную температуру, после чего содержимое колбы сливают в 100 мл холодной воды. Отделяют хлороформенный слой, промывают его холодной водой и высушивают хлористым кальцием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при $108-109^{\circ}/1$ мм. Выход 16,7 г или 88,6% теории по d_4^{20} 1,5181; d_4^{20} 1,2490; M_{R_D} 45,75; вычислено 44,54. При стоянии вещество кристаллизуется и плавится при $42-43^{\circ}$. Найдено %: Cl 18,51. $C_8H_8O_2Cl$ вычис. %: Cl 18,83.

Метилловый эфир 4,5-диметилфуран-2 карбоновой кислоты. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 18,9 г метилового эфира 4-хлорметил-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты, 60 мл 90% уксусной кислоты и при перемешивании маленькими порциями вносят 19,6 г цинковой пыли. По окончании прибавления нагревают на водяной бане в течение 2 часов и после охлаждения вливают в 150 мл воды. Выделившееся на дне маслообразное вещество экстрагируют эфиром, соединенные экстракты промывают 5% раствором бикарбоната натрия до нейтральной реакции промывных вод и высушивают над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме при $78-80^{\circ}/1$ мм. Выход 8,5 г или 55,1% теории.

4,5-Диметилфуран-2-карбоновая кислота. В круглодонную колбу с обратным холодильником помещают 15,4 г метилового эфира 4,5-диметилфуран-2 карбоновой кислоты, 2,5 мл 20% раствора едкого натра и при перемешивании нагревают на водяной бане в течение одного часа. Затем смесь переносят в делительную воронку, промывают 30 мл эфира и при помешивании приливают разбавленной соляной кислоты до кислой реакции на конго. Выделившуюся кислоту отсасывают и промывают на фильтре ледяной водой. Выход 13,0 г или 93% теории; т. п. $156-157^{\circ}$.

4, 5-Диметилфуран. В круглодонную колбу с тубусом для термометра, доходящего до дна колбы, и с высоко расположенной широкой отводной трубкой, помещают 14,0 г 4,5-диметилфуран-2-карбоновой кислоты. Колбу закрывают пробкой с длинной стеклянной па-

лочкой, которая служит для сбрасывания сублимирующей кислоты. Соединив отводную трубку с холодильником, начинают нагревать перегонную колбу. При температуре $180-190^{\circ}$ происходит быстрое декарбоксилирование и равномерная отгонка образующегося 4,5-диметилфурана. Сублимирующуюся и осаждающуюся на стенках и горлышке колбы кислоту время от времени сбрасывают стеклянной палочкой обратно в колбу. К концу температуру поднимают до $200-220^{\circ}$, прикрыв верхнюю часть колбы листами асбеста. Весь процесс декарбоксилирования длится 40—60 минут. Собранный в приемнике продукт весит 8,0 г, что составляет 83,3% теории; т. кип. $90-91/680$ мм.

Институт тонкой органической химии
Академии наук Армянской ССР

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, Վ. Գ. ԱՖՐԻԿՅԱՆ,
Մ. Թ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ ԵՎ Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Հետազոտությունն Ֆուրանի ածանցյալների բնագավառում

Հաղորդում XVIII: 5-մեթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի մեթիլ էսթերի մի քանի փոխարկումները

Նախորդ աշխատանքում ¹ ղույց էր տրված¹), որ 5-քլորմեթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների վերականգնումից և ուեակցիայի պրոդուկտի հետագա սապոնացումից կարելի է ստանալ 5-մեթիլֆուրան-2-կարբոնաթթու: Այդ միացության սինթեզի այդպիսի մատչելի և բարձր ելքեր ապահովող մեթոդի մշակումը հնարավորութուն է տալիս լայն չափերով կիրառել 5-մեթիլֆուրան-2-կարբոնաթթուն և նրա էսթերներն իրրև ելանյութ ֆուրանի այլ ածանցյալների սինթեզի համար: Ոգտագործելով 5-մեթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի մեթիլ էսթերը մենք մշակել ենք մի քանի նյութերի ստացման մեթոդներ: Այդ փոխարկումների սխեման բերված է հիմնական տերստում: Վերականգնելով այդ էսթերը լիթիումի ալյումոհիդրիդով 85,7% ելքով ստացել ենք 5-մեթիլֆուրֆուրիլ սպիրտ, նույն էսթերը ճնշման տակ, բրոմօքսիդի վրա նստեցված նիկելի կատալիզատորով հիդրելիս 61,2% ելքով ստացել ենք 5-մեթիլտետրահիդրոֆուրան-2-կարբոնաթթվի մեթիլ էսթեր:

5-մեթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի մեթիլ էսթերի օգտագործման երկրորդ ուղղությամբ նախատեսված է եղել մշակել այդ էսթերի քլորմեթիլման ուեակցիան և ուսումնասիրել ստացված միացության կառուցվածքը ու մի քանի փոխարկումները: Քլորմեթիլման մամանակ իրրև լուծիչ քլորոֆորմի փոխարեն կարելի է օգտագործել զիքլորէթան, տետրաքլորէթան, ածխածնի տետրաքլորիդ, ընդ որում ուեակցիայի պրոդուկտի ելքը այդ դեպքում չի փոխվում: Քլորմեթիլման ուեակցիայից 88,6% ելքով ստացվում է 4-քլորմեթիլ-5-մեթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի մեթիլ էսթեր, նրա վերականգնումից 4,5-դիմեթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի մեթիլ էսթեր, իսկ վերջինիս սապոնացումից 93% ելքով 4,5-դիմեթիլֆուրան-2-կարբոնաթթու: Այդ թթուն $180-190^{\circ}$ -ում վեկարբօքսիլանում է և առաջացնում 2,3-դիմեթիլֆուրան:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян и М. Т. Григорян, ДАН АрмССР, т. XXIV 207 (1957). ² Т. Райхштайн, Шокке, Helv. Chim. Acta 15, 249 (1932); С. А. 26, 2738³ (1932); О. Динелли и др. Gazz. Chim. ital. 71, 117 (1941); С. А. 36, 1929 (1942). ³ Т. Райхштайн, А. Грюсснер, Helv. Chim. Acta 16 28 (1933); С. А. 27, 2147 (1933).

ЭНТОМОЛОГИЯ

С. А. Вардибян

Новый вид пяденицы из рода *Ortholitha* Hb. (Lepidoptera, Geometridae) из Армянской ССР

(Представлено В. Ф. Фанарджяном 19.VI.1957)

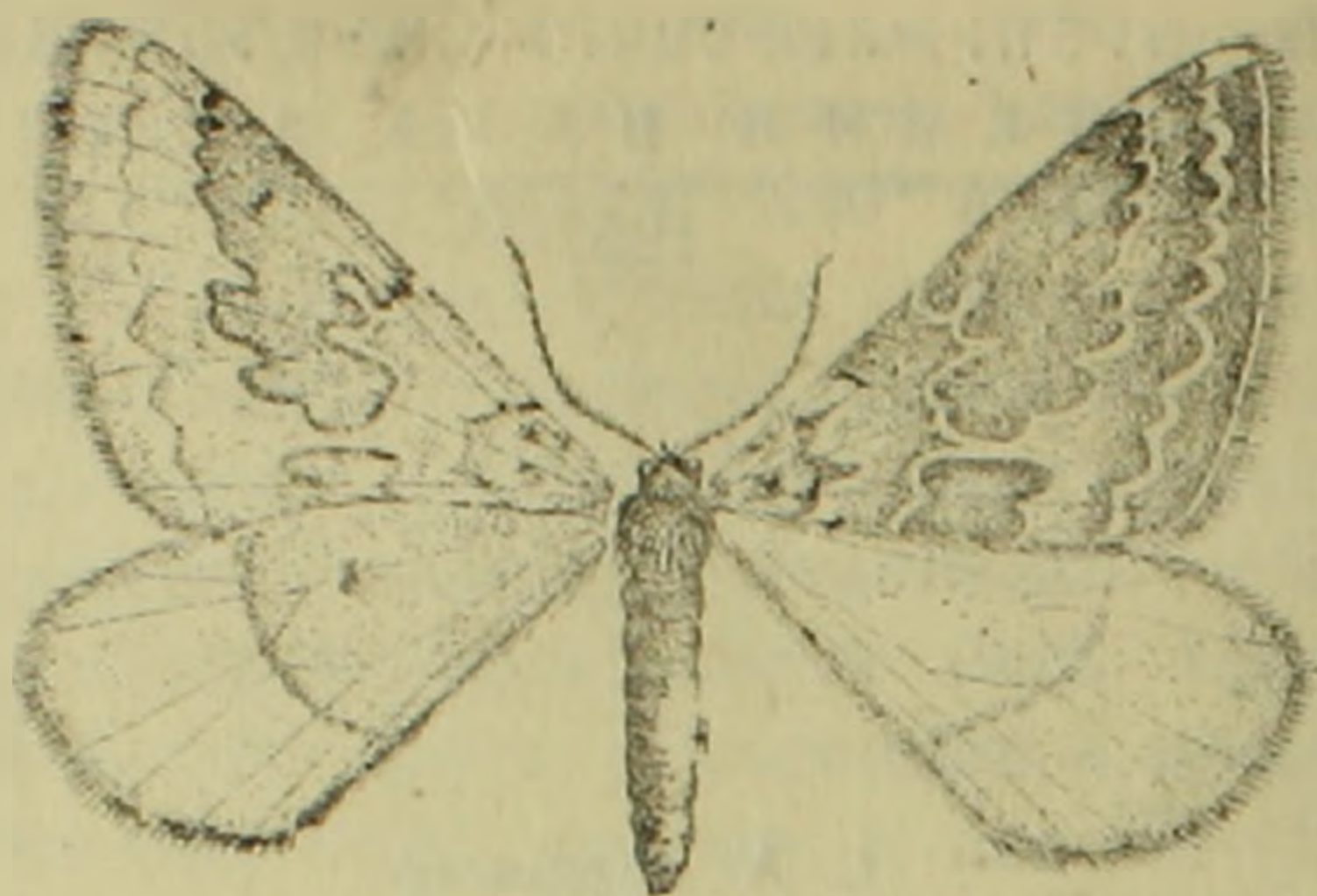
При обработке рода *Ortholitha* нами были обнаружен новый вид, описание которого приводится ниже.

Ortholitha kuznetzovi Wardikian sp. nov. Рисунок передних крыльев состоит из белой краевой волнистой полосы и широкой, темной, поперечной прерванной перевязи с белым окаймлением. Генитальный аппарат самца имеет явно выраженную transtilla.

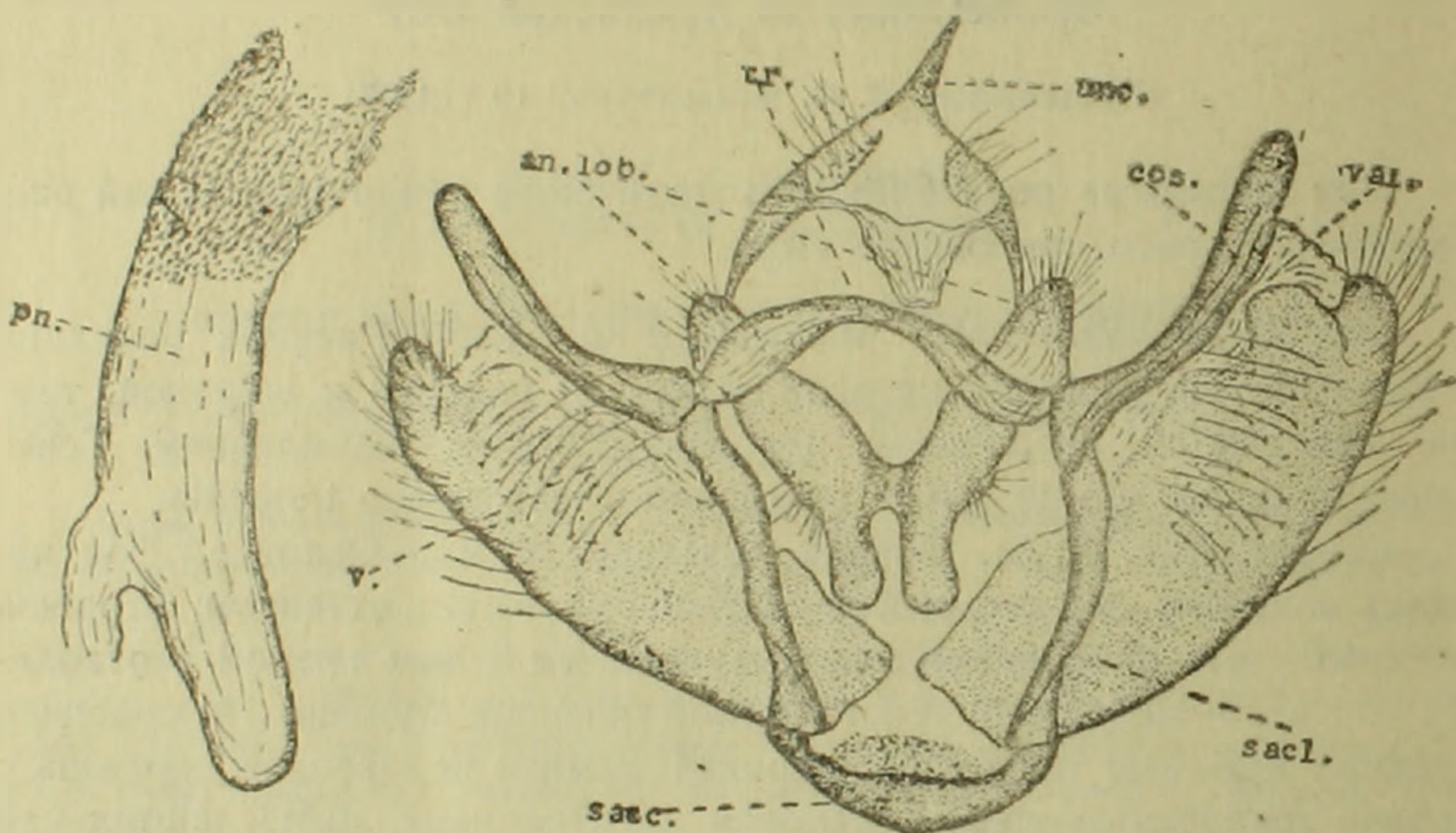
Самец: (Рис. 1 А). Размах крыльев 30 мм. Основной фон передних крыльев темно-серый со слабым буроватым оттенком. Вершина передних крыльев с небольшим треугольным белым пятном с отходящей от него волнистой, чисто белой краевой линией. По середине передних крыльев проходит широкая темная поперечная перевязь с неровно-волнистыми краями, которая к переднему краю постепенно расширяется; близ заднего края перевязь прерывается. Базальное поле передних крыльев с неясными темными и светлыми пятнами. Задние крылья светлые в сероватом опылении. По середине крыла проходит едва заметная темная поперечная полоса. Наружный край задних крыльев слегка затемнен. Передние и задние крылья с нижней стороны, светло-серые, рисунок полностью повторяет рисунок верхней стороны, но выражен значительно слабее, кроме того, как на передних, так и на задних крыльях здесь заметны очень маленькие, темно-коричневые срединные пятна. На задних крыльях участок между основанием крыла и поперечной перевязью покрыт темными чешуйками.

Ноги тонкие. Задние голени с одной парой шпор. Голова, грудь и брюшко покрыты темными прилегающими чешуйками. Усики гребенчатые почти до самой вершины.

Генитальный аппарат ♂ (Рис. 1 В)—вальвы между собою соединены явно выраженной transtilla. Дорзальный кант по всей длине верхнего края вальвы сильно склеротизован. Uncus конусовидный с широким основанием. Пенис слегка согнут, без крупных инкрустаций на pars inflabilis.



A



B

Рис. 1. A. *Ortholitha kuznetzovi* Wardikian sp. nov.

B. pn.—penis, unc.—uncus, cos.—costa, val.—valvula, saccl.—saccus, sacc.—saccus, v.—valvae, tr.—transtilla, an.—anellus lobes.

Ortholitha kuznetzovi Wardikian sp. nov. по рисунку крыла и по строению генитального аппарата значительно отличается от всех видов этого рода. Наиболее близок к *Otholitha bipunctaria*, от которого отличается следующими признаками:

1. Срединная перевязь передних крыльев близ заднего края прерывается.
2. По наружному краю передних крыльев проходит волнистая, чисто белая краевая линия.
3. В генитальном аппарате самца имеется хорошо выраженная transtilla.
4. Canaliculus отсутствует.
5. Пенис на pars inflabilis никаких склеротизованных образований не имеет.

6. Дорзальный кант склеротизован в виде узкой полоски по всему переднему краю valvae.

Вид назван в честь энтомолога В. И. Кузнецова, поймавшего его.

Тип (самец)—окр. Еревана (Зоопарк) 29. X. 55 (Кузнецов)—хранится в коллекциях Зоологического института Академии наук Армянской ССР.

Поздне-осенний вид.

Зоологический институт
Академии наук Армянской ССР

Ս. Ա. ՎԱՐԴԻԿՅԱՆ

Երկրաչափ թիթեռի ցուր տեսակ Ortholitha Hb. սեռից (Lepidoptera, Geometridae) Հայկական ՍՍՌ-ից

Երկրաչափ թիթեռներից *Ortholitha* սեռը մշակելիս, մեր կողմից հայտնաբերված է նոր տեսակ՝ *Ortholitha kuznetzovi* sp. nov., որն իր արտաքին հատկանիշներով և սեռական ապարատի կազմաթյամբ խիստ հերոզով տարբերվում է այդ սեռի մյուս բոլոր տեսակներից, բայց ավելի մոտ է կանգնած *Ortholitha bipunctaria* տեսակին, որից տարբերվում է հետևյալ հատկանիշներով՝

1. Առջևի թևերի կենտրոնով անցնող ժառանգները հետին եզրի մոտ ընդհատվում է:
2. Առջևի թևերի արտաքին եզրով անցնում է ալիքավոր սպիտակ եզրային գիծ:
3. Արուի սեռական ապարատում transtilla-ն լավ արտահայտված է:
4. Canaliculus-ը բացակայում է:
5. Penis-ի pars inflabilis-ի վրա խոշոր սկլերոտիզացված գոյացութուններ չունի:
6. Costa-ն ուժեղ սկլերոտիզացված է և ձգվում է valvae-ի վերին եզրի ամբողջ երկարությամբ:

Ուշ աշնանային տեսակ է:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ *Pierse*, The genitalia of the group Geometridae of the Lepidoptera of the British Islands. Liverpool, 1914. ² *Staudinger O. und Rebel H.*, Catalog der Lepidopteren des Paläarktischen Faunengebiets. I Teil, Berlin, 1901. ³ *Seitz A.*, Die Gross-Schmetterlinge der Erde. Band IV, Stuttgart, 1915.

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ XXV ՀԱՏՈՐԻ

Մաթեմատիկա

Ս. Ս. Կարսպետյան — Կոնգրուենցիաների փոփոգ մակերևութների դժային կոմպլեքսները	97
Ի. Ս. Սարգսյան — Ըստ Շրեդինգերի օսկերատորի սեփական ֆունկցիաների դիֆերենցիալ վերլուծության զուգամիտությունը հարթության վրա	163

Մեխանիկա

Ն. Դ. Նազարով, ՀՍՍՌ ԳԱ Թղթակից-անդամ — Նմանության տեսության շուրջը	101
--	-----

Պրուցտների մեխանիկա

Ս. Ռ. Մեսչյան — Սեղմման դեպքում կապակցված զրուենտների սողքի դեֆորմացիաների համար վերադրման օրենքի հարցի շուրջը	171
--	-----

Առաձգականության տեսություն

Բ. Լ. Աբրահամյան և Մ. Մ. Մանուկյան — Առաձգականության տեսության հարթ խնդրի լուծումը ուղղանկյան համար, երբ հայտնի են տեղափոխությունները եզրերի վրա	177
--	-----

Ֆիզիկա

Ն. Մ. Քոչարյան, ՀՍՍՌ ԳԱ Թղթակից-անդամ, և Ռ. Ռ. Բեգմանով — Պրոտոնների փոխազդեցությունը կապարի միջուկի հետ 0,80-ից մինչև 15 Bev էներգիայի տիրույթի համար	3
--	---

Աստրոֆիզիկա

Վ. Հ. Համբարձումյան, ակադեմիկոս, և Ռ. Կ. Շահբազյան — Բաղմադալակտիկաները և ռադիոգալակտիկաները. Հաղորդում II	183
--	-----

Ռադիոաստղագիտություն

Վ. Ա. Սանամյան — Ռադիոճառագայթման կետային աղբյուրների հարաբերական ինտենսիվությունները 4,2 մետր ալիքում	49
Հ. Մ. Թովմասյան — Ռադիոհեռագիտակների զգայնության բարձրացման մասին Հաղորդում I	107

Գեոֆիզիկա

Յ. Գ. Հակոբյան — Հայկական ՍՍՌ Դարալագյազի և Ամասիայի շրջանի էքստրուզիվ ապարների մագնիսական դաշտը և մագնիսական հատկությունները	57
Շ. Ս. Հովհաննիսյան — Դրավիտացիոն դաշտերի բաժանման մի փորձի մասին	193

Էներգետիկա

Ս. Ե. Հակոբյան — Հոսստանում բաժուռ տեսությունների հարցի մասին	63
---	----

Շինարարական մեխանիկա

Հ. Ա. Առաքելյան — Քուշոր բլուկային շարվածքի կառույցները շաղախով և ցեմենտով լցված վերադրվածությամբ	227
---	-----

Անօրգանական քիմիա

Վ. Մ. Թառայան, *ՀՍՍՌ ԳԱ թղթակից-անդամ*, Ե. Ն. Հովսեփյան — *Ռե-
նիումի ոռոգանական կոմպլեքսի բաղադրությամբ հարցի շուրջը* 7

Օրգանական քիմիա

Վ. Գ. Ազատյան — *Բենզոլի ածանցյալների ալկիլումը մետաղական ալյումի-
նիումի ներկայությամբ* 235

Ֆիզիկական քիմիա

Լ. Ն. Տեր-Մինասյան — *4-դիբուտիլամինոբուտանոն-2-ի էլեկտրափերականդ-
նումը* 243

Բիոքիմիա

Գ. Ո. Փամալյան, Ա. Ա. Մնացականյան և Ա. Ա. Կոստանյան — *Մի քանի բիո-
ղեն ամինների ազդեցությունն արյան սպիտակուցային ֆրակցիաների փոփոխու-
թյան և ազլյուտինինների առաջացման վրա: Հաղորդում I* 69

Մ. Ա. Տեր-Կարապետյան, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս, և Բ. Ա. Հակոբյան — *Goe-
belia alopecuroides-ի տերևների ամինոթթվային կազմի փոփոխությունն ազակա-
լած հոգերի պայմաններում* 117

Բ. Ա. Հակոբյան — *Մոնոսախարիդների և դիսախարիդների կազմի փոփոխու-
թյունը Goebelia alopecuroides-ում ազակալած հոգերի պայմաններում* 121

Մ. Ա. Տեր-Կարապետյան, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս, Դ. Ս. Հարությունյան և
Ա. Լ. Մխիթարյան — *Ազոտային սնման անօրգանական և օրգանական ազրյուրների
նշանակությունը շաքարասեկային սրգանիզմների աերոբ բաղադրման ընթացքում* 247

Գ. Ո. Փամալյան, Ա. Ա. Կոստանյան և Ա. Ա. Մնացականյան — *Մի քանի բիո-
ղեն ամինների ազդեցությունն արյան սպիտակուցային ֆրակցիաների փոփոխու-
թյունների և ազլյուտինինների առաջացման խթանման վրա: Հաղորդում II* 255

Ագրոքիմիա

Բ. Ն. Աստվածատրյան — *Հայաստանի նախալեռնային գոտու կիսաանապա-
տային քարքարոտ հողերում կալիումի ու միմի մասին* 197

Ա. Շ. Գալստյան — *Պարարտանյութերի ազդեցությունը կատալադայի ախտի-
վության վրա հողի մեջ* 261

Դեղագործական քիմիա

Ա. Լ. Մնջոյան, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս, Գ. Տ. Թադևոսյան և Ս. Գ. Աղբալյան —
*Հետազոտություններ փոխարկված քաղախաթթուների ածանցյալների բնագափա-
ռում: Հաղորդում IX* 11

Ա. Լ. Մնջոյան, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս, Հ. Լ. Մնջոյան և Ս. Ն. Գոսպար-
յան — *Հետազոտություններ կրկնիմքանի կարբոնաթթուների ածանցյալների բնագա-
փառում: Հաղորդում XVII* 75

Ա. Լ. Մնջոյան, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս, Հ. Լ. Մնջոյան և Ն. Ա. Բաբիյան —
*Հետազոտություններ կրկնիմքանի կարբոնաթթուների ածանցյալների բնագափառում:
Հաղորդում XVIII* 125

Ա. Լ. Մնջոյան, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս, Վ. Գ. Աֆրիկյան և Ա. Լ. Գոխիկյան —
Հետազոտություններ ֆուրանի ածանցյալների բնագափառում: Հաղորդում XIV 133

Ա. Լ. Մնջոյան, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս և Վ. Գ. Աֆրիկյան — *Հետազոտություններ
ֆուրանի ածանցյալների բնագափառում: Հաղորդում XV* 201

Ա. Լ. Մնջոյան, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս, Գ. Տ. Թադևոսյան, Ս. Գ. Աղբալյան
և Ն. Մ. Դիվանյան — *Հետազոտություններ ֆուրանի ածանցյալների բնագափառում:
Հաղորդում XVI* 207

Ա. Լ. Մնջոյան, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս, և Հ. Ա. Հարոյան — *Հետազոտություններ
ֆուրանի ածանցյալների բնագափառում: Հաղորդում XVII* 267

Ա. Լ. Մնջոյան, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս, Վ. Դ. Աֆրիկյան, Մ. Թ. Դրիզոբյան և Է. Ա. Սարգսյան — Հետազոտութիւնն ֆուրանի ածանցյալների բնագումարում Հադորդում XVIII	257
--	-----

Գեոքիմիա

Ա. Դ. Բարսե — Նստվածքային տպարներում պիրիտի և զլաուկոնիտի առա- ջացման գեոքիմիական դիապագոնի մասին	115
--	-----

Քիմիական տեխնոլոգիա

Ա. Մ. Գասպարյան և Ա. Ա. Զամինյան — Մասնիկների կաշկանդված անկման և փորձերի մեթոդի մի քանի հարցերի մասին	213
---	-----

Նրկաբանություն

Է. Գ. Մալխոսյան — Տվյալներ Մափի ինտրուզիայի բացարձակ հասակի մասին	219
---	-----

Պետրոգրաֆիա

Ա. Ի. Բալասանյան — Միրմեկիտների և միկրոպեզմատիտային ստրուկտուրա- ների առաջացման պատճառները Հայաստանի գրանիտոիդներում	23
---	----

Ստրատիգրաֆիա

Ա. Հ. Գաբրիելյան, ՀՍՍՌ ԳԱ թղթակից-անդամ — Նոր սվյալներ Սևանա լճի հյուսիս-արևմտյան մերձափի պալեոգենի ստրատիգրաֆիայի մասին	31
---	----

Ա. Հ. Գաբրիելյան — Յոթ նումուլիտային հորիզոններ Հայաստանի պալեոգենի նստվածքներում	149
--	-----

Միկրոբիոլոգիա

Մ. Ե. Համբարյան — Նիտրիֆիկացիայի պրոցեսները Սևանա լճի ջրում և դրուենտներում	37
--	----

Մ. Ք. Զալլախյան, ՀՍՍՌ ԳԱ թղթակից-անդամ, Ա. Ա. Մեհրաբյան և Ն. Ա. Կարա- պետյան — Գալարարակտերիանների նկատմամբ ոչ թիթեռնածաղկավոր բույսերի բակտերիցիդ հատկության մասին	81
---	----

Բույսերի միգիոլոգիա

Վ. Հ. Ղազարյան և Է. Ս. Հսլվուցյան — Ծառային բույսերի ֆոտոսինթետիկ ակտիվության անոտոգենետիկական փոփոխության մասին	135
---	-----

Վ. Հ. Ղազարյան և Ն. Վ. Բալսգյոզյան — Արմատակալված կտրոններից ստացված բույսերի կենսունակության հարցի մասին	221
--	-----

Կենդանիների մորֆոլոգիա

Պ. Պ. Ղամբարյան — Փետրածն մկանների ֆունկցիայի հարցի վերաբերյալ .	87
--	----

Ծիջատաբանություն

Վ. Ի. Կուզնեցով — Հայաստանում թիուտներին վնասող զալլեր առաջացնող ցեղերի (Lepidoptera, Microheterocera) երկու նոր տեսակ	43
---	----

Է. Դ. Ակրամովսկայա — Կիսակարծրաթևավորների կարգի երկու նոր տեսակ Հայաստանից (Hemiptera, Pentatomidae)	93
---	----

Ս. Ա. Վարդիկյան — Խրկրաչափ թիթեռի նոր տեսակ Ortholitha Hb. (Lepido- ptera, Geometridae) սեռից Հայկական ՍՍՌ-ից	271
--	-----

СОДЕРЖАНИЕ XXV ТОМА

Стр

Математика

С. Е. Карапетян — Линейные комплексы развертывающихся поверхностей конгруэнций 97

И. С. Саргсян — Сходимость дифференцированного разложения по собственным функциям оператора Шредингера на плоскости 165

Механика

А. Г. Назаров, чл.-корр. АН АрмССР — К теории подобия 191

Механика грунтов

С. Р. Месчян — К вопросу о законе наложения для деформации ползучести связных грунтов при сжатии 171

Теория упругости

Б. Л. Абрамян и М. М. Манукян — Решение плоской задачи теории упругости для прямоугольника в перемещениях 177

Физика

Н. М. Кочарян, чл.-корр. АН АрмССР, и *Р. Б. Бегжинов* — Взаимодействие протонов с ядрами свинца в области энергий от 0,89 до 15 Бэв 3

Астрофизика

В. А. Амбарцумян, академик, и *Р. К. Шахбазян* — Кратные галактики и радиогалактики. Сообщение II 185

Радиоастрономия

В. А. Санамян — Относительные интенсивности дискретных источников космического радиоизлучения для длины волны 4,2 м. 49

Г. М. Товмасян — О повышении чувствительности радиотелескопов
Сообщение I 107

Геофизика

Ц. Г. Акопян — Магнитное поле и магнитные свойства экстрозивных пород Даралагеца и Амасийского района Армянской ССР 57

Ш. С. Оганисян — Об одном опыте разделения гравитационных полей 193

Энергетика

С. Е. Акопян — К вопросу о ветроресурсах Армении 63

Строительная техника

А. А. Аракелян — Заполнение раствором шва кладки из крупных блоков вибрированием 227

Неорганическая химия

В. М. Тараян, чл.-корр. АН АрмССР, и *Е. Н. Овсепян* — К вопросу о составе рений-роданидного комплексного соединения 7

Органическая химия

- В. Д. Азатян* — Алкилирование производных бензола в присутствии металлического алюминия 225

Физическая химия

- Л. Е. Тер-Минасян* — Электровосстановление 4-дибутиламинобутанона-2. 243

Биохимия

- Г. В. Камалян, А. А. Мнацаканян и А. А. Костанян* — Влияние некоторых биогенных аминов на сдвиги белковых фракций крови и стимуляцию образования агглютининов. Сообщение I. 6
- М. А. Тер-Карапетян, академик АН АрмССР, и Б. А. Акопян* — Изменение аминокислотного состава листьев *Goebelia alopecuroides* в условиях засоленных почв 117
- Б. А. Акопян* — Изменение состава моносахаридов и дисахаридов у *Goebelia alopecuroides* при произрастании на засоленных почвах 121
- М. А. Тер-Карапетян, академик АН АрмССР, Г. С. Арутюнян и С. Л. Мхитарян* — Значение неорганических и органических источников азотистого питания при аэробном размножении дрожжевых организмов. 247
- Г. В. Камалян, А. А. Костанян и А. А. Мнацаканян* — Влияние некоторых биогенных аминов на сдвиги белковых фракций крови и стимуляцию образования агглютининов. Сообщение II 256

Агрохимия

- Б. Н. Аствацатурян* — О режиме калия в полупустынных каменистых почвах предгорной зоны Армении 197
- А. Ш. Галстян* — Влияние удобрений на активность каталазы в почве . 261

Фармацевтическая химия

- А. Л. Мнджоян, академик АН АрмССР, Г. Т. Татевосян и С. Г. Агбалян* — Исследование в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщение IX 11
- А. Л. Мнджоян, академик АН АрмССР, О. Л. Мнджоян и О. Е. Гаспарян* — Исследование в области производных двухосновных карбоновых кислот. Сообщение XVII 75
- А. Л. Мнджоян, академик АН АрмССР, О. Л. Мнджоян и Н. А. Бабиан* — Исследование в области производных двухосновных карбоновых кислот. Сообщение XVIII 125
- А. Л. Мнджоян, академик АН АрмССР, В. Г. Африкян и А. А. Дохилян* — Исследование в области производных фурана. Сообщение XIV . . . 133
- А. Л. Мнджоян, академик АН АрмССР, В. Г. Африкян* — Исследование в области производных фурана. Сообщение XV. 201
- А. Л. Мнджоян, академик АН АрмССР, Г. Т. Татевосян, С. Г. Агбалян и Н. М. Диванян* — Исследование в области производных фурана. Сообщение XVI. 207
- А. Л. Мнджоян, академик АН АрмССР, и А. А. Авоян* — Исследование в области производных фурана. Сообщение XVII 267
- А. Л. Мнджоян, академик АН АрмССР, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян и Э. Л. Маркарян* — Исследование в области производных фурана. Сообщение XVIII 277

Геохимия

- А. Г. Бабаев* — О геохимическом диапазоне образования пирита и глауконита в осадочных породах. 145

Химическая технология

- А. М. Гаспарян и А. А. Замцян — Некоторые вопросы стесненного падения частиц и методики эксперимента 213

Геология

- Э. Г. Малхасян — Данные об абсолютном возрасте Цавского интрузива . 219

Петрография

- С. И. Баласанян — Причины возникновения мirmekитов и микропекматитовых структур в гранитоидах Армении 25

Стратиграфия

- А. А. Габриелян, чл.-корр. АН АрмССР — Новые данные по стратиграфии палеогена северо-восточного побережья оз. Севан 31

- А. А. Габриелян, чл.-корр. АН АрмССР — Семь нуммулитовых горизонтов в палеогеновых отложениях Армении. 149

Микробиология

- М. Е. Гамбарян — Нитрификация I и II фазы в воде и грунтах оз. Севан 37

- М. Х. Чайлахян, чл.-корр. АН АрмССР, А. А. Меграбян и Н. А. Карапетян — О бактерицидности небобовых растений по отношению к клубеньковым бактериям 81

Физиология растений

- В. О. Казарян и Э. С. Авунджян — Об онтогенетическом изменении фотосинтетической активности листьев древесных растений. 155

- В. О. Казарян и Н. В. Балагезян — К вопросу о жизненности растений, полученных из укорененных черенков. 221

Морфология животных

- П. П. Гамбарян — К вопросу о функции перистых мышц 87

Энтомология

- В. И. Кузнецов — Два новых вида галлообразующих молей (Lepidoptera, Microheterocera), вредящих кустарникам в Армении 43

- Э. Г. Акрамовская — Два новых вида полужесткокрылых из Армении (Hemiptera, Pentatomidae). 93

- С. А. Вардилян — Новый вид пяденицы из рода Ortholitha Hb. (Lepidoptera Geometridae) из Армянской ССР. 281

