ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
АКАДЕМИЯ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

Acc 144

ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ

XXVIII, № 1
1959

Խմբագրական կոլեգիա

Գ. Հ. ԴԱՎԹՅԱՆ, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս.
Ա. Լ. ԹԱԼԱԽԱԶՅԱՆ, ՀՍՍՌ ԳԱ թղթակից անդամ.
Վ. Հ. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս (պատ. խմբագիր). Վ. Հ. ՊԱՅԱՐՅԱՆ.
Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս.
Ա. Գ. ՆԱԶԱՐՈՎ, ՀՍՍՌ ԳԱ թղթակից անդամ.
Մ. Մ. ՋՐԲԱՇՅԱՆ, ՀՍՍՌ 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 ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՀՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆ

ԵՐԵՎԱՆ ЕРЕВАН

ՐՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Էջ

Ռադիոաստղագիտություն

Հ. Մ. Թովմասյան — *Կետային ռադիոաղբյուրների դիտումների հարցի շուրջը* . . . 3

Օրգանական քիմիա

Վ. Դ. Ազատյան — *Արոմատիկ միացությունների ալկիլումը մետաղների ներկայությամբ* 7

Դեղագործական քիմիա

Ա. Լ. Մնջոյան, *ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս*, Գ. Տ. Թաղեվոսյան, Ս. Գ. Աղբալյան և Ի. Խ. Բոստանջյան — *Հետազոտություն տեղակալված քացախաթթուների ածանցյալների բնագավառում։ Հաղորդում XVI* 11

Երկրաբանություն

Ա. Լ. Անանյան — *Թերմոմետրիկ չափումները Ջերմուկում* 27

Հրաբխագիտություն

Կ. Ի. Կարապետյան — *Դարալագյազի չորրորդական հրաբխականության որոշ առանձնահատկությունները* 31

Բույսերի սիստեմատիկա

[illegible]ոիելյան — *Դիտողություններ* Rhizocephalus Boiss. *ցեղի մասին* . 35

Ֆ[illegible]

[illegible]յան — *Ֆունկցիոնալ վերակառուցումները ընսված չարժողական ան[illegible]մաններում* 41

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Радиоастрономия

Г. М. Товмасян — К вопросу о наблюдении точечных радиоисточников . 3

Органическая химия

В. Д. Азатян — Алкилирование ароматических соединений в присутствии металлов 7

Фармацевтическая химия

А. Л. Мнджоян, академик АН АрмССР, *Г. Т. Татевосян*, *С. Г. Агбалян* и *Р. Х. Бостанджян* — Исследование в области призводных замещенных уксусных кислот. Сообщение XVI 11

Геология

А. Л. Ананян — Термометрические измерения в Джермуке 27

Вулканология

К. И. Карапетян — Некоторые особенности четвертичного вулканизма Даралагеза 31

Систематика растений

Э. Ц. Габриэлян — Заметка о роде Rhizocephalus Boiss. (Gramineae) . . 35

Физиология

Г. Е. Григорян — Функциональные перестройки при поврежденном двигательном анализаторе 41

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
XXVIII 1959 1

РАДИОАСТРОНОМИЯ

Г. М. Товмасян

К вопросу о наблюдении точечных радиоисточников

(Представлено академиком В. А. Амбарцумяном 5. I. 1959)

1. Ранее нами был предложен метод повышения чувствительности и направленности интерференционных радиотелескопов ([1]), основанный на использовании узкополосной резонансной системы на выходе установки. Рассмотрим более строго вопрос о преимуществах предложенного метода.

Определим чувствительность компенсационного радиометра, согласно ([2]), с учетом применения резонансной системы. Примем, что коэффициент передачи по мощности резонансной системы определяется в виде:

$$\Phi(\omega) = \begin{cases} 1 \text{ при } \Omega_1 \leqslant \omega \leqslant \Omega_2 & \Omega_2 - \Omega_1 = \Delta\Omega_p \\ 0 \text{ при } \omega < \Omega_1 \text{ или } & \omega > \Omega_2. \end{cases}$$

Предполагается, что резонансная система настроена на частоту модуляции сигнала от точечного источника в результате прохождения источника через диаграмму направленности интерферометра. После проведения вычислений для чувствительности компенсационного радиометра с применением резонансной системы получаем выражение*:

$$\delta T_1 = 2\,(T_b + T_a)\sqrt{\frac{\Delta\Omega_p}{\Delta\Omega_\alpha}}\sqrt{\overline{\alpha^2}} \qquad (1)$$

(для предельного случая при большой $\Delta\omega$), где

T_b — температура внутренних шумов приемника, отнесенная ко входу,
T_a — температура антенны,
$\Delta\Omega_\alpha$ — эффективная ширина полосы спектра флюктуаций,
$\alpha(t)$ — относительная мгновенная флюктуация коэффициента усиления,
$\Delta\omega$ — ширина полосы пропускания УПЧ.

---

* При расчетах учитывается, что $\Omega_1 \approx \Omega_2 \ll \Delta\Omega_\alpha$. Действительно, при базе интерферометра в 100 λ и добротности резонансной системы порядка 100 Ω — порядка сотых долей герца, $\Delta\Omega_p$ — порядка десятитысячных долей герца, а $\Delta\Omega_\alpha$ — порядка 10—20 герц ([3]).

Чувствительность же компенсационного радиометра с обычным RC — фильтром постоянного тока на выходе равна ([2]):

$$\delta T_k = 2\,(T_b + T_a)\sqrt{\frac{\Delta\Omega_\phi}{\Delta\Omega_a}}\sqrt{\alpha^2}, \qquad (2)$$

где $\Delta\Omega_\phi$ — ширина полосы пропускания фильтра постоянного тока.

Следовательно, применение усреднения шумов на выходе при помощи узкополосной резонансной системы повышает чувствительность радиоинтерферометра в отношении:

$$\sqrt{\frac{\Delta\Omega_\phi}{\Delta\Omega_p}} \quad \text{или} \quad \sqrt{\frac{\tau_p}{\tau_\phi}}, \qquad (3)$$

где τ_p — постоянная времени резонансной системы, а τ_ϕ — постоянная времени фильтра постоянного тока. Значение (3) получается также и при оценке выигрыша чувствительности сравнением постоянных времени резонансной системы и обычной интегрирующей RC — цепочки на выходе установки.

2. Применение узкополосного фильтра на частоте интерференции помимо повышения чувствительности повышает также разрешающую способность интерферометра в том смысле, что, как и при наблюдении методом фазового переключения ([4]), исключается влияние фона Галактики на показания выходного прибора. Действительно, пусть $f(\theta)$ представляет изменение средней интенсивности излучения фона Галактики с углом θ в направлении восток — запад. Тогда на резонансную систему будет иметь воздействие только член разложения Фурье функции $f(\theta)$, имеющий период, равный периоду лепестков интерференционной картины.

Использование радиоинтерферометра с другой базой позволит отличить нерегулярности фона от ложного точечного источника.

3. Для чувствительности модуляционного радиоинтерферометра ([5]) с применением резонансной системы получаем выражение*:

$$\delta T_2 = 2\,|\Delta T|\sqrt{\frac{\Delta\Omega_p}{\Delta\Omega_a}}\sqrt{\alpha^2}, \qquad (4)$$

где $\Delta T = T_a - T_э$, а $T_э$ — температура эквивалента.

Сравнение (1) с (4) показывает, что в этом случае, как и без применения резонансной системы ([6]), чувствительность модуляционного радиоинтерферометра выше чувствительности компенсационного в отношении

$$\frac{T_b + T_a}{\Delta T}.$$

Чувствительность реального модуляционного радиометра вообще несколько ниже из-за наличия паразитной модуляции. Использование

---

* Для выражения спектральной плотности флюктуаций $G_{см}$ (э) на выходе синхронного смесителя используем выражение из ([6]).

резонансной системы, значительно уменьшающей полосу пропускания выходного устройства, будет ослаблять, согласно ([7]), влияние паразитной модуляции и приближать чувствительность радиометра к ее теоретическому значению.

4. Использование резонансной системы на выходе радиоинтерферометра, работающего по нулевому методу ([8])*, позволяет получить эффективный способ для наблюдения точечных источников радиоизлучения. Во-первых, при этом в среднем на порядок увеличивается чувствительность нулевого радиометра ([3,9]). Во-вторых, исключается влияние излучения галактического фона на показания регистрирующего прибора. Таким образом, только добавление резонансной системы к обычному нулевому методу приводит к лучшим результатам, чем довольно сложный нулевой радиоинтерферометр с переключением фазы, описанный Пинфилдом ([10]). При этом следует учесть то немаловажное обстоятельство, что при наблюдениях с резонансной системой в значительной степени повышается направленность радиоинтерферометра и исключается влияние боковых лепестков диаграммы направленности антенн**.

5. Предложенный метод сводится к анализу информации, заключающейся в выходном напряжении радиоинтерферометра при помощи анализатора на частоте модуляции сигнала интерференцией. При записи выходного напряжения резонансной системы вся полезная информация, относящаяся к частотам, отличным от резонансной, теряется. Применение нескольких резонансных систем на выходе радиометра ([3]) уменьшает эти потери, поскольку становится возможным одновременное исследование ряда полос по склонению входящих в диаграмму антенн интерферометра. Однако можно вообще избежать потерь полезной информации, если впоследствии, при помощи многих анализаторов, детально обработать обычную запись наблюдения.

6. Описанный метод можно применить и с одиночной антенной при возможности сопровождения и медленного сканирования лучом антенны наблюдаемого участка неба. При этом получаемый выигрыш чувствительности может быть больше, чем при наблюдениях двухантенным интерференционным радиотелескопом, когда время наблюдения ограничивается переменностью периодов лепестков интерференционной картины ([3]).

Наблюдения с различной амплитудой сканирования позволят выделить различные составляющие разложения Фурье функции $f(\theta)$ распределения общего радиоизлучения Галактики в пределах амплитуды сканирования. Это даст возможность определять размеры протяженных источников.

---

* В этом случае резонансную систему необходимо включить на выходе генератора шумов, служащего в качестве управляемого эквивалента.

** Об экспериментальном подтверждении повышения направленности радиоинтерферометра см. ([1,9]).

Амплитуда сканирования, выраженная в часовых углах θ, является функцией склонения и формы диаграммы направленности антенны. Поэтому последующий анализ одной обычной записи наблюдения позволит выделить различные составляющие разложения Фурье функции $f(\theta)$, соответствующие различным склонениям наблюдаемой области.

В заключение автор выражает признательность академику В. А. Амбарцумяну и Э. Г. Мирзабекяну за ценные советы при выполнении настоящей работы.

Бюраканская астрофизическая обсерватория
Академии наук Армянской ССР

Հ. Մ. ԹՈՎՄԱՍՅԱՆ

Կետային ռադիոաղբյուրների դիտումների հարցի շուրջը

Խստորեն ապացուցված է, որ ռադիոինտերֆերոմետրի զգայնությունը, անկախ դիտման եղանակից, մեծանում է (3) հարաբերությամբ, եթե սարքավորման ելքում սովորական RC-ինտեգրող շղթայի փոխարեն օգտագործում են բաց թողման նեղ շերտ ունեցող ռեզոնանսային սիստեմ, որի սեփական պարբերությունը հավասար է կետային աղբյուրի դիտման ինտերֆերենցիոն պատկերի թերթիկների պարբերությանը։

Ցույց է տրված, որ առաջարկված մեթոդի կիրառման շնորհիվ Գալակտիկայի ընդհանուր ճառագայթումը, ինչպես ֆազային փոխանջատման մեթոդի դեպքում, չի ազդում գրանցող սարքավորման ցուցումների վրա։ Այդ հանգամանքը հնարավորություն է տալիս շատ ավելի հեշտությամբ ստանալ այն էֆեկտը, որը ստացվում է Պինֆիլդի [10] առաջարկած բավականաչափ բարդ ֆազային փոխանջատիչով զերոյական ինտերֆերոմետրի կիրառումից։

Նշված է, որ առաջարկված մեթոդը կարելի է կիրառել նաև մեկ անտենայով դիտումներ կատարելու դեպքում։

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *Г. М. Товмасян*, ДАН АрмССР, XXV, № 3, 107 (1957). [2] *Ф. В. Бункин* и *Н.В. Карлов*, ЖТФ, XXV, вып. 3, 430 (1954). [3] *Г. М. Товмасян*, ДАН АрмССР, XXVI, № 1, 11 (1958). [4] *М. Райль*, Proc. Roy. Soc. 211 A, 351 (1952). [5] *Р. Дик*, Rev. Sci. Instr. 17, 286 (1946). [6] *Ф. В. Бункин* и *Н. В. Карлов*, ЖТФ, XXV, вып. 4, 733 (1954). [7] *Н. В. Карлов*, Радиотехника и электрон., I, вып. 6, 852 (1956). [8] *К. Мэчин*, *М. Райль*, *Д. Вонберг*, PIEE, p. III, 99, 127 (1952). [9] *Г. М. Товмасян*, *Э. С. Бурунсузян*, Сообщ. Бюр. обс., XXV, 83 (1958). [10] *Х. Пинфилд*, PIRE, 1, 46, No 1, 321 (1958).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

XXVIII 1959 1

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Д. Азатян

Алкилирование ароматических соединений в присутствии металлов

(Представлено чл.- корр. АН Армянской ССР В. М. Тараян 15. IX. 1958)

Возможность применения металлов в органическом синтезе и, в частности, в реакции алкилирования ароматических соединений, известна давно. К металлам, примененным для этой цели, относятся цинк, железо, алюминий, медь, ртуть, церий, серебро, хром, уран, титан и другие. Однако работы, посвященные этому вопросу, малочисленны и охватывают небольшой материал. Даже металлический алюминий, применение которого для этой реакции, казалось, могло вызвать к себе больше интереса, считался непригодным без предварительной активации и без добавления к нему промоторов, и его применимость для этой реакции, по существу, не была изучена.

Нами было установлено, что металлический алюминий, без активации и без добавления к нему промоторов, может быть успешно применен для алкилирования ароматических углеводородов ([1]), а также различного типа производных бензола ([2]), причем выходы синтезированных продуктов, при применении алюминия в количестве от 0,007 до 0,04 *г*-атома на моль взятого в реакцию галоидопроизводного, в отдельных случаях достигают 87—95% теоретического количества. Позже такие же результаты были получены и другими авторами ([3]), применившими металлический алюминий без активации и без добавления к нему промоторов.

Развивая эти наши работы, мы поставили себе целью выяснить пригодность для реакции алкилирования ароматических соединений других, не испытанных для этой цели металлов, а также проверить на других примерах пригодность хрома, ранее примененного (в виде свежеприготовленного порошка или после активации) ([4]) для синтеза ди- и трифенилметанов и трифенилхлорметана, полученных с довольно низкими выходами.

В настоящей работе сообщаются некоторые результаты работ по алкилированию толуола, нафталина, фенола, фенетола и бромбензола 1,3-дихлорбутеном-2, бромистым изоамилом и хлористым бензилом в присутствии селена, олова и свинца, примененных для этой цели впервые, а также хрома, без предварительной их активации и без добавления к ним промоторов.

Реагенты		Катализатор	Продолжительность нагревания в часах	Моноалкилированный продукт реакции	Выход в %, считая на		Температура кипения в °С	Давление в *мм*
Ароматическое соединение	Галоидалкил				взятое в реакц.	прореаг.		
Толуол	1, 3-Дихлорбутен-2	Pb	10	4-Толил-3-хлорбутен-2	46,5	55,0	101—102	8
•	•	Sn	14	•	64,0	70,0	116—118	18
Нафталин	•	Pb	8	Нафтил-3-хлорбутен-2	80,0	—	166—168	12
•	•	Sn	9	•	51,0	60,0	168—170	13
•	•	Cr	8 1/2	•	46,0	56,0	166—168	14
•	Хлористый бензил	Cr	10	Бензилнафталин	36,0	37,0	—	т. пл. 57—57,5°
Бромбензол	1, 3-Дихлорбутен-2	Se	6	4-Бромфенил-3-хлорбутен-2	40,0	55,0	113—114	14
•	•	Sn	5	•	41,0	65,0	112—114	16
Фенол	•	Pb	1/2	4-Оксифенил-3-хлорбутен-2	60,0	65,0	146—147	16
•	•	Sn	1/2	•	42,0	64,0	140—142	14
•	•	Se	3/4	•	52,0	65,0	142—143	14
•	•	Cr	2 1/2	•	45,0	46,0	140—142	14
•	Бромистый изоамил	Pb		4-Тр-амилфенол	31,0	42,0	130—132	16
Фенетол	1,3-Дихлорбутен-2	Se	5	4-Этоксифенил-3-хлорбутен-2	50,0	—	—	—
•	Хлористый бензил	Pb	2 1/2	4-Этоксидифенилметан	57,0	60,	153—155	10

Экспериментальная часть. Все опыты проводились в круглодонной колбе с тубусом, снабженной обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, и термометром.

Реакционная смесь, состоящая из ароматического соединения и галоидалкила в соотношении от 1 : 1 до 3 : 1 вместе с катализатором, в виде свежераздробленного порошка, свеженарезанных стружек или свежеприготовленных опилок, в количестве от 0, 01 до 0, 04 *г*-атома на моль галогенида, нагревалась до температуры кипения смеси. Реакция начиналась до кипения или сейчас же после начала кипения реакционной смеси, с постепенным потемнением цвета смеси, но затем протекала и при более низкой температуре, как это имеет место и в случае применения металлического алюминия ([1].) По окончании выделения галоидоводорода реакционная масса обрабатывалась 20—30 *мл* воды, подкисленной соляной кислотой, сушилась над безводным хлористым кальцием, подвергалась перегонке в вакууме. Чистый продукт реакции выделялся после повторной перегонки в вакууме.

Интенсивность протекания реакции и продолжительность нагревания зависели от природы ароматических соединений и катализатора, а также соотношения применяемых реагентов. Быстрее всех протекали реакции с фенолом — за $^1/_2$—$2\,^1/_2$ часа, медленнее всех —за 8—14 час.—с толуолом и нафталином. Достигнутые пока выходы моноалкилированных продуктов составляют 45—80% теоретического количества, считая на взятый в реакцию галоидалкил.

В случае бромбензола часть его в ходе реакции образует дифенил.

Результаты некоторых реакций сведены в приводимую ниже таблицу. Константы описываемых соединений соответствуют литературным данным. Строение описываемого впервые 4-бромфенил-3-хлорбутена-2 установлено его окислением с помощью раствора перманганата калия в известную 4-бромбензойную кислоту.

Выводы. 1. На примере толуола, нафталина, бромбензола, фенола и фенетола установлена возможность алкилирования ароматических соединений 1,3-дихлорбутеном-2, бромистым изоамилом и хлористым бензилом в присутствии 0,007-0,04 *г*-атома селена, олова и свинца на моль галоидалкила, без их предварительной активации и без прибавления к ним промоторов. Применимость для этой реакции хрома распространена на фенол и нафталин.

2. Из взятых в реакцию исходных ароматических соединений энергичнее всех реагировал фенол, медленее всех—толуол и нафталин.

3. Каталитическая активность хрома в проведенных реакциях меньше, чем у селена, свинца и олова.

4. Выходы синтезированных моноалкилированных соединений составляют 45—80% теоретического количества.

5. Впервые описывается 4-бромфенил-3-хлорбутен-2, строение которого установлено окислением его в известную 4-бромбензойную кислоту.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Վ. Դ. ԱԶԱՏՅԱՆ

Արոմատիկ միացությունների ալկիլումը մետաղների ներկայությամբ

Օրգանական սինթեզում և մասնավորապես արոմատիկ միացությունների ալկիլման ռեակցիաներում մետաղները կործադրելու հնարավորությունը թեև հայտնի է վաղուց և այդ նպատակով փորձարկված են մի շարք մետաղներ, սակայն այդ տիպի աշխատանքները սակավաթիվ են և քիչ նյութ են շոշափում:

Պարզելով, որ մետաղական ալյումինիումը, առանց նախնական ակտիվացման և առանց պրոմոտորների մասնակցության կարելի է հաջողությամբ գործադրել ինչպես արոմատիկ ածխաջրածինները (1), նույնպես և բենզոլի կանգան տիպի ածանցյալները (2) ալկիլելու համար, մենք նպատակ դրեցինք պարզել արոմատիկ միացություններն ալկիլելու ռեակցիայում մինչև այժմ չփորձարկված այլ մետաղների պիտանիությունը:

Ներկա աշխատանքում ցույց ենք տալիս, որ հնարավոր է տոլուոլը, նաֆթալինը, ֆենոլը, ֆենետոլը և բրոմբենզոլը ալկիլել 1,3-դիբրոմբուտեն-2-ով, իզոամիլբրոմիդով և բենզիլբրոմիդով սելենի, անագի և կապարի օգնությամբ, առանց նրանց նախնական ակտիվացման և առանց պրոմոտորներ ավելացնելու: Այդ ռեակցիայում բրոմի գործադրությունը տարածել ենք նաև ֆենոլի և նաֆթալինի վրա: Պարզված է, որ փորձարկված արոմատիկ միացություններից ամենից ավելի եռանդուն ռեակցիայի մեջ է մտնում ֆենոլը, ամենից դանդաղ՝ տոլուոլը և նաֆթալինը: Փորձարկված մետաղներից ամենից պակաս ակտիվը բրոմն է:

Գործադրված մետաղների քանակությունը եղել է 0,007-0,04 գ-ատոմ՝ մեկ մոլ հալոգենիդին: Սինթեզված մոնոալկիլված նյութերի ելքերը կազմում են տեսականի 45-80%:

Առաջին անգամ նկարագրվում է 4-բրոմֆենիլ-3-բյորբուտեն-2-ը, որի կառուցվածքն ապացուցել ենք այն կալիումի պերմանգանատով օքսիդացնելով՝ 4-բրոմբենզոական թթու ստանալով:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. *В. Д. Азатян*, ДАН СССР, 59, 901 (1948); „Известия АН АрмССР" (серия физ.-мат. и естеств. наук), № 8, 81 (1946). 2. *В. Д. Азатян*, ДАН АрмССР, XXV, 235 (1957). 3. *К. И. Порашкова, Н. Г. Сидорова, И. П. Цукерваник*, ЖОХ, 26, 1375 (1956); *М. Б. Турова-Поляк, М. А. Маслова*, там же, 26, 2186 (1956); 27, 897 (1957); *Н. Г. Сидорова, И. П. Цукерваник, З. Х. Абидова*, ДАН УзССР, 5, 33 (1953); *М. Б. Турова-Поляк, И. Р. Давыдова*, ЖОХ, 26, 2710 (1956); *Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая*, там же, 27, 48 (1957). 4. *С. Н. Чакрабарти, С. Датт*, J. Ind. Chem. Soc., 5, 513 (1922); (Chem. Zbl., I, 1929, 500).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
XXVIII 1959 1

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Л. Мнджоян, академик АН Армянской ССР, Г. Т. Татевосян,
С. Г. Агбалян, Р. Х. Бостанджян

Исследование в области производных замещенных уксусных кислот

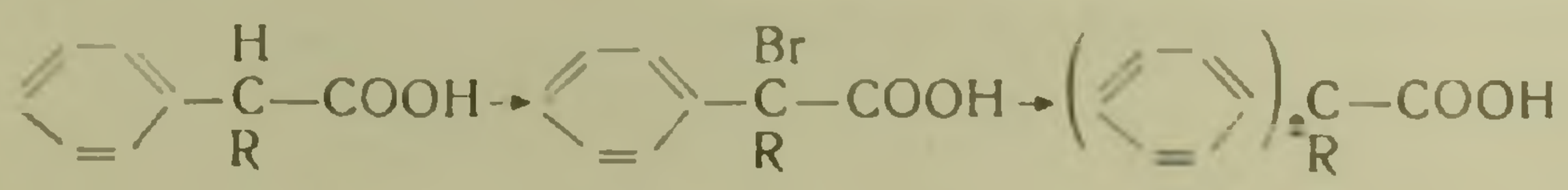
Сообщение XVI. Аминоэфиры дифенилалкилуксусных кислот

(Представлено 4. XII. 1958)

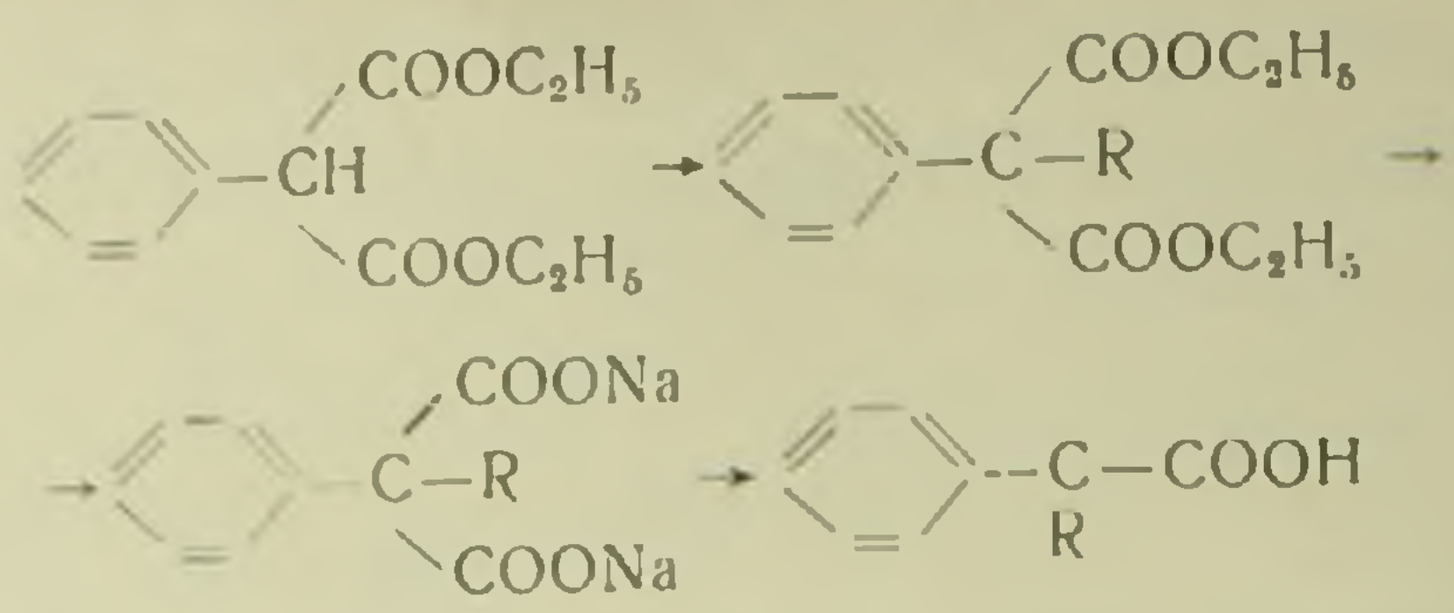
В поисках новых фармакологически активных препаратов рядом авторов ([1,2]) было синтезировано несколько аминоэфиров и аминоамидов дифенилалкилуксусных (α,α-дифенилалканкарбоновых)кислот.

Согласно литературным данным, в этой группе соединений имеются активные спазмолитики, превосходящие спазмолитин ([3]). В настоящей работе сообщается о синтезе новых рядов аминоэфиров дифенилалкилуксусных кислот. Для этерификации использованы аминоспирты, которые в сочетании с другими кислотами образуют биологически активные препараты (α-метил-, α,β-диметил-, β,β-диметил-γ-диалкинопропиловые).

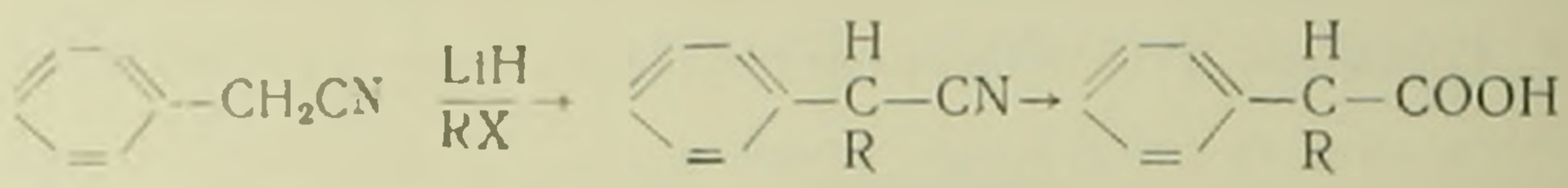
Дифенилалкилуксусные кислоты получены ранее алкилированием дифенилацетонитрила в присутствии амидов натрия или калия в дифенилалкилацетонитрилы и омылением последних ([1]). Гидролиз трехзамещенных ацетонитрилов, особенно дифенилалкилацетронитрилов, протекает достаточно трудно. Поэтому первоначально для синтеза трехзамещенных уксусных кислот нами был избран следующий путь: бромирование фенилалкилуксусных кислот, а затем взаимодействие полученных бромкислот с бензолом в условиях реакции Фриделя—Крафтса с образованием дифенилалкилуксусных кислот.



Фенилалкилуксусные кислоты были получены из фенилмалонового эфира.

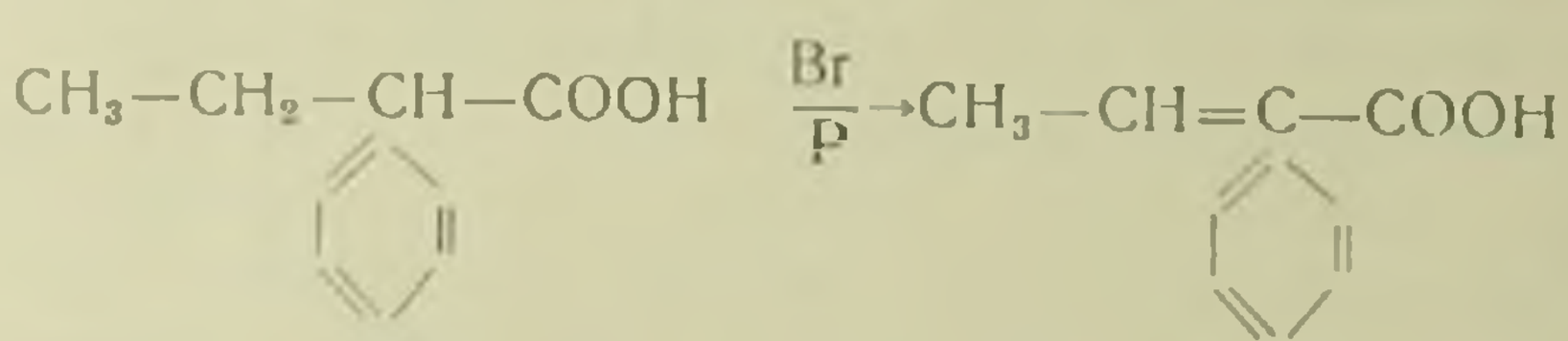


Однако алкилирование фенилмалонового эфира идет с низкими выходами. Это обстоятельство побудило нас перейти к другому методу синтеза фенилалкилуксусных кислот, а именно—алкилированию цианистого бензила галоидными алкилами с образованием фенилалкилацетонитрилов, легко омыляемых щелочью до фенилалкилуксусных кислот. В качестве конденсирующего средства при алкилировании цианистого бензила нами был впервые применен гидрид лития

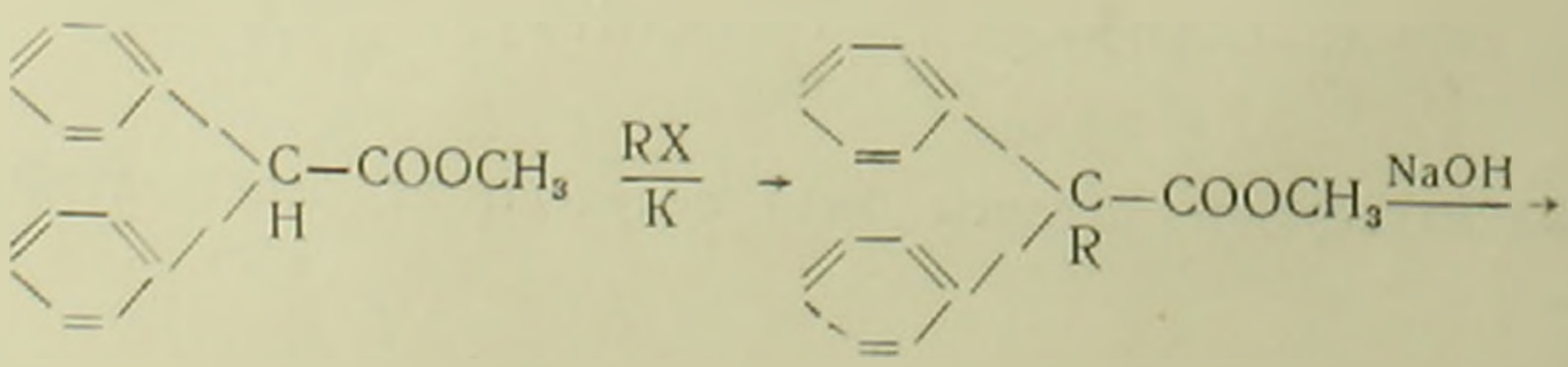


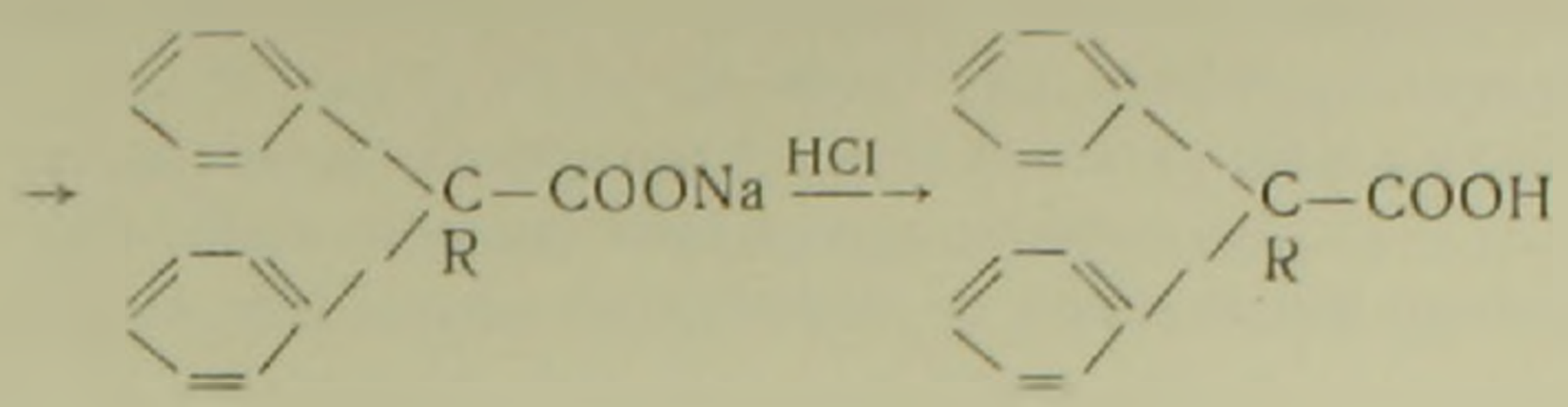
Выходы фенилалкилацетонитрилов при употреблении едкого натра и металлического натрия в качестве щелочного конденсирующего средства были ниже.

Бромирование полученных двухзамещенных уксусных кислот было проведено по методу Зелинского—Фольгарда, однако в продуктах реакции бром не был найден. Основываясь на физико-химических свойствах полученных соединений и аналитических данных, вероятнее всего предполагать, что произошло отщепление бромистого водорода от нестойких при нагревании α-бром-α-фенилкарбоновых кислот и образовались непредельные кислоты. Например, бромированием фенилэтилуксусной кислоты получена α-фенилкротоновая кислота



В дальнейшем для получения дифенилалкилуксусных кислот нами был разработан общий способ, заключающийся в алкилировании метилового эфира дифенилуксусной кислоты галоидными алкилами в присутствии металлического калия до метиловых эфиров дифенилалкилуксусных кислот и омылении последних.

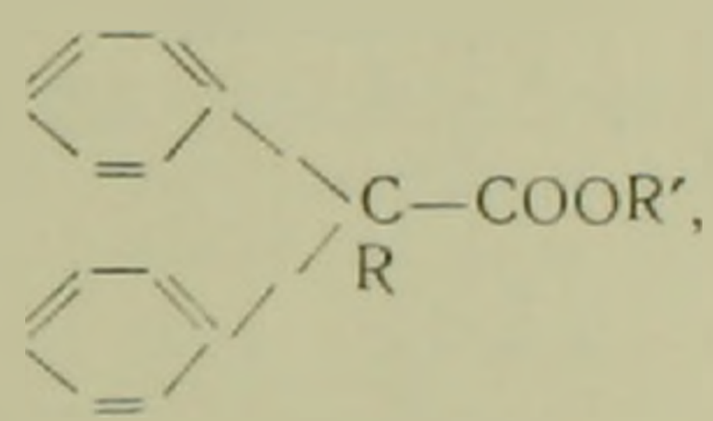




$R = CH_3$; C_2H_5; C_3H_7; C_4H_9.

Были предприняты попытки использовать в качестве щелочного конденсирующего агента металлический натрий и гидрид лития, однако безуспешно.

Хлорангидриды метил-, этил-, пропил- и бутилдифенилуксусных кислот получены взаимодействием их с хлористым тионилом в абсолютном бензоле и конденсированы с β-диалкиламиноэтиловыми, γ-диалкиламинопропиловыми, α-метил-, α,β-диметил- и β,β-диметил-γ-диалкиламинопропиловыми спиртами с образованием аминоэфиров общей формулы



где $R = CH_3$; C_2H_5; C_3H_7; C_4H_9;

$R' = (CH_2)_2-N(CH_3)_2$; $(CH_2)_2-N(C_2H_5)_2$; $(CH_2)_3-N(CH_3)_2$;

$(CH_2)_3-N(C_2H_5)_2$; $CH(CH_3)-CH_2CH_2N(CH_3)_2$;

$CH(CH_3)-CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$; $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2N(CH_3)_2$;

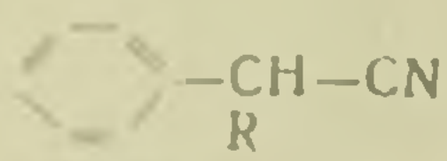
$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2N(C_2H_5)_2$; $CH(CH_2)-CH(CH_3)-CH_2N(CH_3)_2$;

$CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2N(C_2H_5)_2$.

Получены хлоргидраты всех синтезированных аминоэфиров, а также их четвертичные аммониевые соли.

Экспериментальная часть. Алкилбензилцианиды. В литровую трехтубусную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 117 *г* (1 моль) цианистого бензила, растворенного в 350 *мл* абсолютного бензола, и 16 *г* (2 моля) тонко размолотого гидрида лития, в 75 *мл* абсолютного эфира. Смесь нагревают 18—20 часов для образования литиевого производного, затем через капельную воронку довольно быстро приливают 2,2 моля галоидного алкила и кипятят еще 10—12 часов. Выпадает осадок литиевой соли. Холодную реакционную смесь сливают на литр холодной воды (осадок должен полностью раствориться). Эфиро-бензольный слой отделяют, а водный—экстрагируют эфиром. Соединенные экстракты промывают 2 раза 100 *мл* воды и после высушивания и удаления растворителя перегоняют в вакууме. Точки кипения и выходы полученных алкилбензилцианидов приведены в табл. 1.

Таблица 1



R	Выход в %	Точка кипения в °C	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D	
						вычислено	найдено
CH_3	45,8	86—87	7	0,9805	1,5095	39,98	39,97
C_2H_5	30,0	102—103	4	0,9637	1,5059	44,58	44,83
C_3H_7	45,3	115—117	5	0,9425	1,5000	63,97	62,91
C_4H_9	40,5	140—143	7	0,9311	1,4971	72,31	72,06

Алкилфенилуксусные кислоты. В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещают 1 моль алкилбензилцианида и водно-спиртовый раствор едкого кали (112 *г* КОН, 120 *мл* воды, 120 *мл* спирта). Кипячение продолжают 20—24 часа. Неомыленный нитрил экстрагируют эфиром. Из водного слоя после подкисления соляной кислоты до кислой реакции на конго выделяется маслянистый слой кислоты. После экстракции эфиром, высушивания эфирных экстрактов получены следующие кислоты:

Метилфенилуксусная с т. к. 260—261° (лит. 264—265°).
Этилфенилуксусная с т. к. 264—266° (лит. 270°).
Пропилфенилуксусная с т. к. 276° (лит. 280°).
Бутилфенилуксусная с т. к. 167°/17 *мм* (лит. 182—183°/20 *мм*).

Бромирование этилфенилуксусной кислоты. В круглодонную колбу, соединенную двойником с капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 180 *г* этилфенилуксусной кислоты и 12 *г* фосфора. Медленно прикапывают 80 *мл* брома на предварительно нагретую на водяной бане смесь фосфора с кислотой. После окончания

прикапывания нагревают еще 5—6 часов, затем сливают на литр кипящей воды. После экстракции эфиром, высушивания эфирного экстракта и перегонки в вакууме получено 143 *г* вещества с т. к. 128—132°/3 *мм*. При стоянии образуются кристаллы с т. пл. 123—125°. После перекристаллизации из спирта т. пл. 133—134° (лит. 134°).

В тех же условиях пробромированы пропил- и бутилфенилуксусные кислоты с образованием α-фенил-β-этилакриловой кислоты [т. к. 160—161° (3 мм) n_D^{20} 1,5445; d_4^{20} 1,1059; MR_D 50,48. $C_{11}H_{12}O_2$. Вычислено 50,52] и α-фенил-β-пропилакриловой кислоты [т. к. 145—150° (4 *мм*), n_D^{20} 1,5385; d_4^{20} 1,0705; MR_D 55,00. $C_{12}H_{14}O_2$. Вычислено 55,20].

Алкилирование метилового эфира дифенилуксусной кислоты. В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и трубкой для подачи азота, помещают раствор 113 *г* (0,5 моля) метилового эфира дифенилуксусной кислоты в 350 *мл* абсолютного бензола. Пропуская азот, вносят в колбу мелкими кусками 22 *г* (0,55 моля) металлического калия, затем кипятят реакционную смесь 3 часа. Образуется калиевое производное темно-коричневого цвета. Немного охладив смесь, прибавляют 0,6 моля галоидного алкила через капельную воронку, следя за тем, чтобы смесь равномерно кипела. Когда выделение тепла прекращается, реакционную массу нагревают еще 6—8 часов, затем сливают на литр воды (для растворения литиевой соли). Бензольный слой отделяют, водный экстрагируют 200 мл эфира. Соединенные эфиробензольные экстракты промывают дважды 50 *мл* воды и после высушивания над прокаленным сульфатом натрия перегоняют в вакууме из колбы Кляйзена с елочным дефлегматором. Свойства полученных соединений отражены в табл. 2.

Дифенилалкилуксусные кислоты. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 0,5 моля метилового эфира диалкилфенилуксусной кислоты и раствор 50 *г* (1,25 моля) едкого натра в 200 *мл* воды. Смесь кипятят и перемешивают 12—15 часов, охлаждают, затем разбавляют 500 *мл* воды и экстрагируют эфиром для удаления неомыленного эфира. Водный слой подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделяется маслянистый слой кислоты, кристаллизующейся при стоянии.

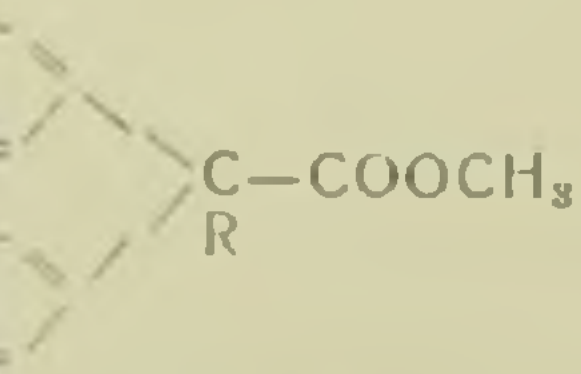
Сырой продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из небольшого количества этилового спирта. Выходы полученных кислот представлены в табл. 3.

Хлорангидриды дифенилалкилуксусных кислот. В круглодонной колбе кипятят 0,5 моля дифенилалкилуксусной кислоты с 0,65 моля хлористого тионила в течение 16 часов, отгоняют бензол и остаток хлористого тионила, а затем перегоняют в вакууме.

Хлорангидрид дифенилметилуксусной кислоты кипит при 152—154°/4 *мм*., выход 71%. Хлорангидрид дифенилэтилуксусной—кипит при 160—161°/4 *мм*., выход 68%. Хлорангидрид дифенилпропилуксусной

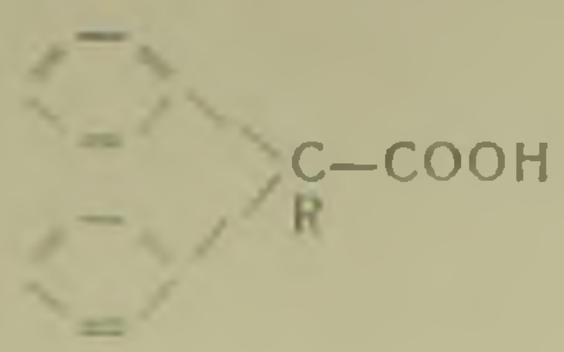
R	Выход в %	Точка кипения в °C	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}
CH_3	35,0	150—152	2	1,0972	1,5655
C_2H_5	50,4	154—158	4	1,1041	1,5658
C_3H_7	41,7	150—154	2	1,0900	1,5605
C_4H_9	35,0	158—165	2	1,0730	1,5536

Таблица 2



MR_D		Анализ в %			
		C		H	
вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
70,53	71,38	79,95	79,60	6,63	6,56
75,16	75,12	80,26	80,13	7,30	7,16
79,77	79,66	80,54	80,71	7,51	7,29
84,39	84,29	80,77	80,63	7,85	7,70

Таблица 3



R	Выход в %	Точка плавления в °C	Анализ в %			
			C		H	
			вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH_3	61,4	173—174	79,27	79,23	6,24	6,21
C_2H_5	79,1	174—175	79,95	79,99	6,63	6,70
C_3H_7	69,5	155—156	80,26	80,44	7,30	7,19
C_4H_9	58,7	130—132	80,54	80,07	7,51	7,49

кислоты кипит при 165—167°/4 *мм*, выход 70,5%. Хлорангидрид дифенилбутилуксусной кислоты кипит при 178—180°/6 *мм*, выход 62%.

Аминоэфиры дифенилалкилуксусных кислот. Нагревают смесь 0,05 моля хлорангидрида дифенилалкилуксусной кислоты с 0,06 моля аминоспирта в 50 *мл* абсолютного бензола в течение 10 часов. Реакционную массу обрабатывают насыщенным раствором соды для переведения образовавшегося аминоэфира в бензольный слой и отделяют последний. Водный—экстрагируют трижды порциями эфира по 50 *мл* каждая. Соединенные экстракты высушивают над прокаленным сульфатом натрия и перегоняют в вакууме.

Полученные аминоэфиры—тяжелые высококипящие жидкости, бесцветные, либо окрашенные в сине-зеленые тона, переходящие под действием света в желтые. Соли синтезированных аминоэфиров получены обычным способом, изложенным ранее ([4]).

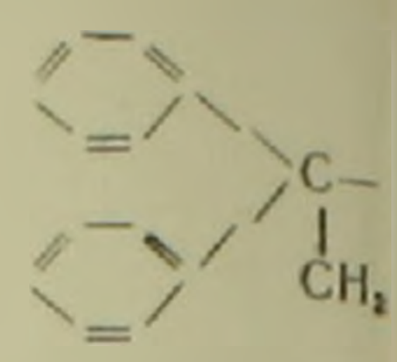
Хлоргидраты представляют собою белые кристаллические вещества, часть из них сильно гигроскопична.

Иодметилаты и иодэтилаты являются кристаллическими продуктами, либо тяжелыми маслами, плохо растворимыми в воде.

Выходы и физико-химические свойства полученных аминоэфиров диалкилфенилуксусных кислот, а также точки плавления хлоргидратов и четвертичных солей приведены в табл. 4, 5, 6 и 7.

Выводы 1. С целью изыскания новых спазмолитических средств получен ряд аминоэфиров метил-, этил-, пропил- и бутилдифенилуксусных кислот, большая часть которых описывается впервые.

2. Разработан общий способ получения дифенилалкилуксусных кислот, заключающийся в алкилировании метилового эфира дифенилуксусной кислоты галоидными алкилами в присутствии металлического калия и в последующем омылении образующихся метиловых эфиров диалкилфенилуксусных кислот.

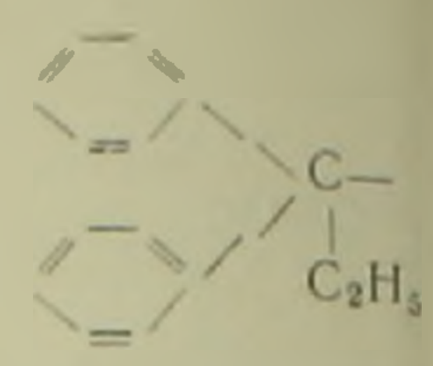


R	Выход в %	Точка кипения в °C	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D вычислено	MR_D найдено
$CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$	72,2	189—192	5—6	1,0736	1,5530	88,33	88,64
$CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$	69,0	197—198	4—5	1,0500	1,5415	97,57	97,47
$CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$	93,4	193—195	4	1,0511	1,5440	92,95	93,53
$CH_2-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$	70,1	14—216	6	1,0553	1,5455	102,19	101,78
$CH(CH_3)-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$	72,0	190—191	3	1,0414	1,5382	97,57	97,77
$CH(CH_3)-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$	64,5	201—202	4	1,0324	1,5355	106,81	106,66
$CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-N(CH_3)_2$	70,0	198—199	3	1,0280	1,5325	102,19	102,41
$CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-N(C_2H_5)_2$	67,5	208	3	1,0322	1,5340	111,43	110,66
$CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-N(CH_3)_2$	69,9	205—207	4	1,0409	1,5370	102,19	101,85
$CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$	65,8	213	2	1,0286	1,5320	111,43	110,69

Таблица 4

—COOR

Анализ в %						Температура плавления солей в °С		
C		H		N				
вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	хлоргидратов	иодметилатов	иодэтилатов
76,73	76,65	7,82	8,05	4,71	4,42	178	187	172
77,51	77,80	8,37	8,40	4,34	4,06	160—161	122	136
77,13	77,31	8,09	8,14	4,49	4,19	116	165	148
77,85	77,94	8,61	8,31	4,13	3,89	101—102	109	148
77,51	77,64	8,37	8,50	4,34	4,18	138	180	174
78,14	78,14	8,84	9,04	3,96	3,96	118	—	—
77,85	77,95	8,61	8,50	4,13	4,25	125	—	—
78,43	78,35	9,05	8,92	3,83	3,92	—	—	—
77,85	78,85	8,61	8,55	4,13	4,38	—	123	—
78,43	78,57	9,05	9,25	3,83	3,78	—	—	—

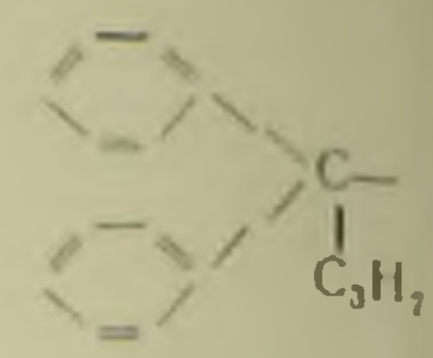


R	Выход в %	Точка кипения в °C	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D вычислено	MR_D найдено
$CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$	60,6	180—181	2	1,0658	1,5490	92,95	92,94
$CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$	85,0	212	3	1,0381	1,5405	102,19	102,67
$CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$	76,5	213	7	1,0502	1,5416	97,57	97,46
$CH_2-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$	71,7	209—211	3	1,0323	1,5370	106,81	106,88
$CH(CH_3)-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$	82,3	190—191	2	1,0338	1,5380	102,19	102,69
$CH(CH_3)-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$	81,9	206—207	2	1,0158	1,5305	191,42	111,83
$CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-N(CH_3)_2$	83,0	200—202	2	1,0259	1,5335	106,81	107,01
$CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-N(C_2H_5)_2$	60,3	214—215	3	1,0133	1,5290	116,04	116,11
$CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-N(CH_3)_2$	65,0	200—203	3	1,0262	1,5345	106,81	107,14
$CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$	57,9	208—209	2	1,0153	1,5290	116,04	115,87

Таблица 5

—COOR

Анализ в %						Температура плавления солей в °C		
C		H		N				
вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	хлоргидратов	иодметилатов	иодэтилатов
77,13	76,95	8,09	7,78	4,49	4,31	164	159	134—135
77,85	78,04	8,61	8,65	4,13	4,27	123	132	—
77,51	77,15	8,37	8,19	4,34	4,16	141	—	102
78,14	78,27	8,84	8,75	3,96	3,85	152—153	134	170
77,85	77,68	8,61	8,81	4,13	4,00	155	140	149
78,43	78,58	9,05	8,82	3,83	3,78	110	138	148
78,14	78,64	8,84	9,20	3,96	4,00	146	150	113
78,70	78,92	9,25	9,04	3,68	3,68	—	110	—
78,14	78,23	8,84	8,51	3,96	3,70	125	160	—
78,70	78,50	9,25	9,22	3,68	3,79	92	—	—

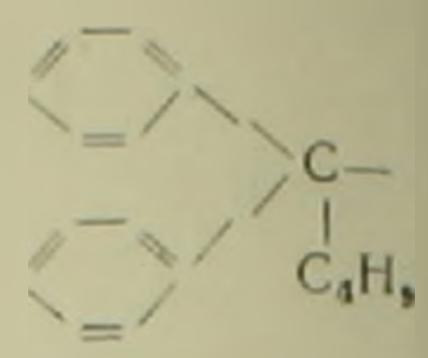


R	Выход в %	Точка кипения в °C	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD вычислено	MRD найдено
$CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$	62,5	200—201	4				
$CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$	74,0	207—209	3	1,0411	1,5375	106,81	106,10
$CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$	75,3	205—206	3	1,0381	1,5410	102,19	102,70
$CH_2-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$	69,8	208	2	1,0244	1,5390	111,42	112,37
$CH(CH_3)-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$	81,9	205—207	4	0,0221	1,5350	106,81	106,49
$CH(CH_3)-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$	76,8	219—220	4	1,0079	1,5280	116,04	115,00
$CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-N(CH_3)_2$	90,2	204—206	4	1,0141	1,5310	111,42	112,10
$CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-N(C_2H_5)_2$	70,0	220	5	1,0195	1,5300	120,69	119,83
$CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-N(CH_3)_2$	85,3	208—211	5	1,0237	1,5310	111,42	111,06
$CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$	80,8	208—212	3	1,0077	1,5285	120,66	119,97

Таблица 6

—COOR

Анализ в %						Температура плавления солей в °C		
C		H		N				
вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	хлоргидратов	иодметилатов	иодэтилатов
77,51	78,0	8,37	8,30	4,34	4,20	176	183	176
78,14	77,83	8,84	8,84	3,96	4,08	120	159	175
77,85	78,08	8,61	8,73	4,13	4,03	—	135	121
78,43	78,51	9,05	9,05	3,83	3,58	119	—	115
78,14	78,51	8,84	8,70	3,96	3,78	120	141	119
78,70	78,84	9,25	9,22	3,68	3,30	148—149	136	170
78,43	78,73	9,05	9,17	3,83	3,74	181	—	—
78,95	78,63	9,43	9,09	3,54	3,49	—	—	—
78,43	78,45	9,05	8,86	3,83	3,66	124	—	—
78,95	78,62	9,43	9,32	3,54	3,28	—	—	—



R	Выход в %	Температура кипения в °C	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D вычислено	MR_D найдено
$CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$	64,1	202—204	5	1,0316	1,5425	102,19	103,64
$CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$	73,7	204—205	3	1,0238	1,5309	111,42	111,08
$CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$	64,6	215—218	4—5	1,0270	1,5355	106,81	107,22
$CH_2-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$	66,8	200—201	1	1,0377	1,5400	116,04	115,34
$CH(CH_3)-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$	71,3	201	3	1,0203	1,5435	111,42	113,60
$CH(CH_3)-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$	74,1	203—204	2	1,0155	1,5360	120,66	121,27
$CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-N(CH_3)_2$	69,7	198—200	2	1,0116	1,5400	116,04	118,31
$CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-N(C_2H_5)_2$	72,0	215—220	4	1,0076	1,5350	125,28	126,55
$CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-N(CH_3)_2$	68,5	206—207	2	1,0276	1,5360	116,04	115,76
$CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$	71,7	208—210	3	1,0129	1,5290	125,28	124,68

Таблица 7

—COOR

Анализ в %						Температура плавления солей в °C		
C		H		N				
вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	хлоргидратов	иодметилатов	иодэтилатов
77,85	78,0	8,61	8,81	4,13	3,91	166	170	180
78,43	78,49	9,05	9,24	3,83	4,03	104	118	144
78,14	78,23	8,84	8,55	3,96	3,84	133	138	135
78,70	78,62	9,25	9,00	3,68	3,95	123	—	—
78,43	78,23	9,05	9,15	3,83	3,75	—	151	128
78,95	78,75	9,43	9,16	3,54	3,77	—	153	130
78,70	78,54	9,25	9,54	3,68	3,48	—	87	—
79,19	79,15	9,60	9,63	3,41	3,25	—	73	—
78,70	78,53	9,25	8,92	3,68	3,81	122	—	—
79,19	78,93	9,60	9,56	3,41	3,57	120	—	—

3. Осуществлено алкилирование цианистого бензила галоидными алкилами с применением в качестве щелочного конденсирующего средства гидрида лития до соответствующих фенилалкилацетонитрилов.

Институт тонкой органической химии
Академии наук Армянской ССР

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ, Ս. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ ԵՎ Ռ. Խ. ԲՈՍՏԱՆՋՅԱՆ

Հետազոտություն տեղակալված քացախաթթուների ածանցյալների բնագավառում

Հաղորդում XVI: Դիֆենիլալկիլքացախաթթուների ամինոէսթերները

Համաձայն գրական տվյալների, դիֆենիլալկիլքացախաթթուներն օժտված են բարձր սպազմոլիտիկ ակտիվությամբ։ Տվյալ աշխատության մեջ հաղորդվում է դիֆենիլալկիլքացախաթթուների մի քանի նոր ամինոէսթերների սինթեզի մասին։ Էսթերիֆիկացիայի համար օգտագործված են α-մեթիլ-, α, β-դիմեթիլ-, β,β-γ-դիմեթիլ-դիալկիլ-ամինոպրոպանոլները։

Փորձ է կատարված սինթեզել դիֆենիլքացախաթթուները ֆենիլալկիլբրոմքացախաթթուների փոխազդեցությամբ բենզոլի հետ Ֆրիդել-Կրաֆտսի ռեակցիայի պայմաններում։ Սակայն մեզ չի հաջողվել ֆենիլալկիլքացախաթթուները բրոմացնել Ցոլհարդ-Զելինսկու եղանակով։ Սպասված բրոմթթուների փոխարեն ստացվել են ֆենիլալկիլակրիլաթթուներ։

Հետագայում դիֆենիլալկիլքացախաթթուներ ստանալու համար մեր կողմից մշակված է մի ընդհանուր եղանակ, որը կայանում է հետևյալում՝ ալկիլհալոգեններով միջոցով մետաղական կալիումի ներկայությամբ ալկիլացվել է դիֆենիլքացախաթթվի մեթիլ էսթերը, ապա ստացված դիֆենիլալկիլքացախաթթուների մեթիլ էսթերների սապոնացումից ստացվել են համապատասխան թթուներ։

Ստացված թթուների քլորանհիդրիդները կոնդենսացված են վերոհիշյալ ամինոսպիրտների հետ։ Ստացված են մի շարք նոր ամինոէսթերներ։

ЛИТЕРАТУРА—ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *А. А. Ларсен, А. Л. Рудди, В. Элперн, М. Мак-Муллин*, J. Am. chem. Soc., 71, 532 (1949). [2] *Г. Е. Заугг, В. И. Горром*, J. Am. chem. Soc., 72, 3005 (1950). [3] *С. С. Либерман*, „Фарм. токс.," XIX, № 6, 10 (1956). [4] *А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян, С. Г. Агбалян*, ДАН АрмССР, XXV, 11 (1957).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
XXVIII 1959 1

ГЕОЛОГИЯ

А. Л. Ананян

Термометрические измерения в Джермуке

(Представлено академиком АН Армянской ССР И. Г. Магакьяном 5. I. 1959)

Летом 1958 г. в Джермуке Армянским геологическим управлением было пробурено несколько скважин глубиной от 100 до 200*м*. с целью исследования термического режима недр этого участка.

Термометрические измерения, проведенные А. П. Демехиным при бурении скважин на минеральную воду еще в 1939—1940гг., учитывали только изменения температуры воды в разных водоподводящих трещинах. Полученные результаты указывали на быстрое нарастание температур с углублением, равное в среднем 1° С на 1—2 *м*. Однако эта величина не является геотермическим градиентом, характеризующим Джермукский участок. Скорее ее надо назвать „гидротермическим" градиентом. Другим недостатком старых измерений явилось то, что скважины, дающие минеральную воду, имели глубину менее 50 *м*.

Измерения температур скважин в 1958 г. проводились электрическим термометром сопротивления (ЭТС-1) и дублировались максимальным ртутным термометром. Оба снаряда опускались одновременно. В интервале температур от 12 до 43°С разница в показаниях термометров равнялась 0,2—0,3°С. Этой величиной, которая лежит в пределах точности измерения обоих термометров, можно пренебречь.

Некоторые из пробуренных скважин не встретили трещин с минеральной водой. Тут оказалось возможным избежать непосредственного искажающего влияния термальных вод и измерить „истинные"* температуры пород на разных глубинах. Данные измерений сведены в табл 1.

Измерения в других скважинах показали сходные результаты.

Величины геотермического градиента и геотермической ступени определяются по формулам:

---

* Истинные в первом приближении, так как на измерение температур в скважинах влияет множество факторов, зачастую не поддающихся учету.

Таблица 1

Глубина м	№ скважин		
	2	3	4
10—12	12°C	12°C	12°C
100	35,8°C	33,6°C	35°C
190	49°C	—	—

$$\Gamma_{100}=\frac{t_2-t_1}{H_2-H_1} \quad \text{и} \quad G=\frac{H_2-H_1}{t_2-t_1} \quad \text{т. е.} \quad G=\frac{1}{\Gamma},$$

где Γ_{100} — геотермический градиент на 100*м*.

G — геотермическая ступень.

t_1 и t_2 — температуры в градусах С на глубинах H_1 и H_2.

В скв. 2 величина G для интервала 10—100 *м* равнялась 3,75*м*/°С для интервала 10—190*м* повышлась до 4,3*м*/°С. Γ_{100} соответственно равнялся $26°/_{100}$ и $20°/C_{100}$. Те же величины в скважинах 3 и 4 имели такой порядок: для скв. 3 $G=4$*м*/°С и $\Gamma_{100}=24°C/_{100}$ для скв. 4 $G=39$*м*/°С и $\Gamma_{100}=25°C/_{100}$.

Все эти данные свидетельствуют об исключительно повышенном температурном режиме недр в районе Джермука.

Примечателен факт повышения температуры нейтрального слоя (гелиотермический слой). Как правило, температура этого слоя равна среднегодовой температуре воздуха в данном месте (в Джермуке равняется 4°С). Повышение температуры гелиотермического слоя до 12°С также указывает на наличие значительных термальных аномалий.

Так как величина геотермического градиента прямо пропорциональна величине плотности теплового потока и обратно пропорциональна величине теплопроводности пород, причем в районе Джермука последняя относительно велика и вызывает понижение геотермического градиента, то оказывается, что интенсивное повышение последнего идет за счет плотности теплового потока.

Учитывая то, что в этом районе вынос тепла из глубин посредством теплопроводности составляет только часть и что другую часть тепла (также значительную) выносят термы, приходится допускать наличие в недрах района мощного дополнительного источника тепла, создающего тепловой поток, намного превышающий средние значения такового в других районах.

Наряду с дальнейшими термометрическими измерениями в глубокой скважине (700*м*), бурящейся в настоящее время, и детальной обработкой кернового материала, в частности с проведением измерения теплового сопротивления пород (с целью точного подсчета теплового потока из глубин), крайне желательна постановка режимных термометрических наблюдений в какой-либо глубокой скважине. Данные этих наблюдений, наряду с геофизическими ис-

следованиями и измерениями колебательных движений земной коры, которые намечено провести в Армении, предоставят интересный материал о процессах, происходящих в земной коре.

Институт геологических наук
Академии наук Армянской ССР

Ա. Լ. ԱՆԱՆՅԱՆ

Թերմոմետրիկ չափումները Ջերմուկում

Հայկական երկրաբանական վարչությունը 1938 թ. ամռանը Ջերմուկում հորատում է անցկացրել մի քանի կետերում. հորատները 100-ից մինչև 200 մ խորությամբ են։ Հորատման նպատակն էր այդ տեղանքի խորքերի ջերմային ռեժիմի ուսումնասիրությունը։

1930—1940 թթ. Ա. Պ. Դեմյոխինի անցկացրած չափումներն ընդգրկել էին փոքր խորություններ, այն էլ հաշվի էին առնվել միայն տաք ջրերի ջերմաստիճանների փոփոխումները։

1938 թ. չափումները անցկացվեցին այն հորատներում, որտեղ ջրեր չկային։ Դա թույլ տվեց ստանալ գեոթերմիկ գրադիենտի և գեոթերմիկ աստիճանի «ճշգրիտ» տվյալները։

Ստացվել են հետևյալ արդյունքները. № 2 հորատում 10 մ մինչև 100մ ինտերվալում G (գեոթերմիկ աստիճան) հավասար է 3,75մ/°C, նույն հորատում 10—190մ ինտերվալում նա որոշ չափով բարձրանում է՝ հասնելով 4,3մ/°C, Γ_{100} (գեոթերմիկ գրադիենտ 100մ համար) համապատասխանաբար հավասար է 26°C/$_{100}$ և 20°C/$_{100}$։

Մյուս հորատների համար ստացվել է՝ հոր № 3 G=4մ/°C և Γ_{100}=24°C/$_{100}$, № 4 G=39մ/°C և Γ_{100}=25°C/$_{100}$։

Այդ տվյալները ցույց են տալիս, որ Ջերմուկի շրջանում ընդերքի ջերմային ռեժիմը շատ բարձր է։ Հաշվի առնելով այդ հանգամանքը կարելի է ենթադրել, որ Ջերմուկի շրջանի խորքերում լրացուցիչ ջերմության մեծ աղբյուր կա։

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

XXVIII 1959 1

ВУЛКАНОЛОГИЯ

К. И. Карапетян

Некоторые особенности четвертичного вулканизма Даралагеза

(Представлено академиком АН Армянской ССР С. С. Мкртчяном 1. XII. 1958)

Четвертичные вулканические образования Даралагеза (верховья бассейна р. Арпа) тяготеют к мощной зоне проявления плио-плейстоценового субаэрального вулканизма, которая протягивается от Ахалкалакского нагорья на северо-западе до Зангезура на юго-востоке. Антропогеновый вулканизм зоны характеризуется извержениями ареального типа.

В основании четвертичных лав района залегают вулканогенно-осадочные образования эоцена, олигоцена и миоплиоцена, собранные здесь в крупные складки общекавказского простирания. Того же направления придерживаются регионально выдержанные разломы, на наличие которых указывают исследователи области. Помимо этого, фиксируется ряд менее крупных разрывов антикавказского и близмеридионального направлений. На этот фон наложены покровы и отдельные потоки четвертичных лав, площадью распространения около 650 *кв. км*.

Центры извержений представлены многочисленными (до 30) одноактными вулканами центрального типа, каждый из которых имел непродолжительное активное существование, выражающееся в формировании вулканической постройки и, довольно часто, излиянии лавовых потоков. Из отдельных центров через более или менее значительные промежутки времени происходили повторные эффузии.

Наиболее древними вулканами являются лавовые конусы Семасар, Чагатсар (Качал-тапа), Жилли-гёль, расположенные в междуречье Арпа-Элегис. Это наиболее крупные (диаметр основания до 3 *км*), относительно невысокие вулканические массивы, сложенные эффузивными лавами и небольшим количеством пирокластического материала. Склоны конусов пологие (до 15°) и лишены каких-либо следов побочных извержений. Кратер вулкана Жилли-гёль занят водами неглубокого озера: в тела конусов Чагатсар и Семасар врезаны крупные карроиды.

Извержения лавовых конусов характеризовались излиянием огромного количества жидкого лавового материала и слабыми выбросами шлаков и бомб эллипсоидального облика. Деятельности этих вулканов

обязан своим происхождением Джермукский покров (площадью до 150 $км^2$), занимающий междуречье Арпа-Элегис. Мощность покрова достигает 120—150 *м*; на долю верхнего и нижнего обломочных слоев приходится около $^1/_{10}$ мощности потока.

К более поздним образованиям относятся шлаковые конусы. Это небольшие, „самостоятельные" вулканы, представляющие собой конические крутосклонные (до 35°) нагромождения рыхлого материала, из которых часто изливались потоки лав.

Деятельность некоторых из них ограничивалась чисто эксплозивными извержениями, в результате чего и возникли бескратерные насыпные аппараты. Для этих конусов характерны крученые бомбы и бомбы типа хлебной корки. Вулканы Кяжсар, Ухтисар, Безымянный, Варвацкар, Горшкар, Арчисар являются образованиями именно такого типа. Генетически вплотную к таким вулканам подходят горнитосы, располагающиеся или у оснований крупных шлаковых конусов, или же на поверхности лавовых потоков, в достаточном удалении от центра излияния.

Извержения другой группы шлаковых конусов сопровождались излияниями лав.

В случае излияния лавы из кратера последний бывает открыт в сторону стока лав и обычно вырисовывается в виде подковообразной шлаковой насыпи (Кармирглух, Мурадсар, Джермукский кратер и др.). Изредка прорыв происходит в двух направлениях (Смбатасар), вследствие чего вулканическая постройка расчленяется на два обособленных шлаковых холма.

Довольно часто излияние лавы происходит из-под основания конуса (вулканы Далик, Гетик, Коч и др.). К этому типу вулканов, видимо, относится целый ряд центров Гегамского нагорья (Гутансар, Армаган, группа Ератумбер).

Эффузии наиболее молодых конусов характеризуются гавайской глыбовой лавой; на долю нижнего и верхнего обломочных слоев приходится $^1/_2$—$^2/_3$ мощности потока. Извержение вулкана Далик сопровождалось мощными выбросами песков и пеплов. Бомбы шлаковых конусов, изливших лавы, пользуются большим разнообразием.

Вулканические продукты антропогена представлены андезито-базальтами и андезитами. Для фенокристаллов обычны плагиоклаз, клинопироксен, базальтическая роговая обманка, оливин. Большинство лав содержит ксеногенный кварц. Морфология вулканических аппаратов и характер их извержений не обнаруживает какой-либо зависимости от состава лав.

В размещении четвертичных вулканов нередко наблюдается приуроченность их к трещинам того или иного направления. Так раннечетвертичные лавовые конусы Чагатсар и Семасар расположены на трещине северного—северо-западного простирания. Цепочка кратеров Кочбекской группы (Воротанский перевал) вытягивается вдоль линии близмеридионального направления. Ряд конусов (Варвацкар, Горшкар,

Гидевазский вулкан, Зиракский кратер, Айцасар) четко фиксируют другую трещину того же направления, протягивающуюся восточнее сс. Гидеваз и Кечут. К близмеридиональным трещинам тяготеют также группа Могильных вулканов (массив г. Гюй-даг) и шлаковые конусы Мурадсар и Малый Мурадсар (Джермукское плато).

Характерно, что центры, приуроченные к близмеридиональным трещинам, имеют среднечетвертичный возраст, а продукты их содержат базальтическую роговую обманку. Средне- и позднечетвертичные вулканы, в продуктах которых базальтическая роговая обманка встречается как исключение, разбросаны по всей области, и зависимость их расположения от трещин того или иного направления почти не устанавливается.

Известно, что в областях развития ареального вулканизма земная кора находится в таком состоянии, что возникшие здесь системы разрывов не обладают постоянством. Приоткрытие трещин, последующая их закупорка, возникновение новых трещин происходят в относительно короткий промежуток времени, чем и, видимо, объясняется ускоренная миграция центров извержений и их моногенный характер.

Не исключена возможность, что зона развития таких трещин прослеживается по всей диагонали Малого Кавказа и обязана своим происхождением подъему этой части страны в плиоплейстоценовое время. Разрывы этой системы, имеющие в разное время различное направление, связывали с поверхностью земли четвертичный магматический очаг, протягивающийся с северо-запада на юго-восток вдоль всего Малого Кавказа.

Начало вулканической деятельности антропогена в Даралагезе характеризуется возникновением лавовых конусов, изливших огромное количество подвижных слабовзрывчатых лав. В этот период деятельность вулканов отличается спокойными эффузиями, чередующимися со слабыми эксплозиями рыхлого материала. Характер извержений стромболианский, а возможно и гавайский. В дальнейшем извержения принимают существенно эксплозивный характер и сопровождаются излияниями сильно взрывчатых лав. Этот период отмечается формированием большинства шлаковых конусов. Наряду со стромболианским типом извержений эруптивная деятельность многих конусов выражается явлениями типа Вулкано. В извержениях некоторых вулканов (Далик, Мурадсар) фиксируется чередование явлений типа Стромболи и Вулкано.

Как нам кажется, эволюция четвертичных извержений области находится в прямой зависимости от характера трещин. В раннечетвертичное время трещины были приоткрыты шире и относительно стабильны. Позднее разрывы отличались „недолговечностью" и меньшей амплитудой раскрытия.

Институт геологических наук
Академии наук Армянской ССР

Կ. Ի. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Դարալագյազի չորրորդական հրաբխականության որոշ առանձնահատկությունները

Դարալագյազի չորրորդական ժամանակաշրջանի ժայթքման կենտրոնները ներկայացված են մոնոգեն լավային և շլակային կոներով: Վերջիններիս մեջ առանձնանում են երկու խումբ՝ շլակային կոներ լավային հոսքերով և շլակային կոներ, որոնց գործունեությունը չի ուղեկցվել էֆուզիաներով:

Հրաբուխներն առաջացել են լոկալ, ոչ երկարատև գոյություն ունեցող ճեղքերի վրա: Միջին չորրորդական կենտրոնները վերագրվում են մերիդիոնալին մոտ ուղղություն ունեցող ճեղքվածքներին:

Հրաբխային նյութերի կազմը համապատասխանում է անդեզիտներին և անդեզիտ-բազալտներին: Հրաբխային ապարատների ձևը և նրանց ժայթքման բնույթը կախված չէ լավայի կազմից:

Ժայթքումները պատկանում են Վուլկանո և Ստրոմբոլյան (գուցե և Հավայան) տիպերին:

Անտրոպոգենի հրաբխային գործունեության սկիզբը բնորոշվում է լավային կոնների առաջացումներով, որոնք արտավիժել են մեծ քանակությամբ շարժունակ թույլ պայթուցիկ լավա: Հետագայում ժայթքումները կրում են բուն էքսպլոզիվ բնույթ և ուղեկցվում են ուժեղ պայթուցիկ լավայի ժայթքումով:

Շքջանի չորրորդական ժայթքումների էվոլյուցիան դտնվում է ուղիղ կախման մեջ ճեղքվածքների կայունությունից և նրանց բացվածության աստիճանից:

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

XXVIII 1959 1

СИСТЕМАТИКА РАСТЕНИЙ

Э. Ц. Габриэлян

Заметка о роде Rhizocephalus Boiss. (Gramineae)

(Представлено академиком АН Армянской ССР В. О. Гулканяном 15. VII. 1958)

Это редко встречаемое растение было описано Буассье ([1]) под названием Rhizocephalus (фиг. 1). Позднее Жобер и Шпах отнесли Rhizocephalus к другому роду под названием Crypsis pygmaea из-за его необычайного сходства с некоторыми видами рода Crypsis. Но это сходство чисто внешнее. На самом же деле род Rhizocephalus хорошо отличается от рода Crypsis рядом признаков.

Благодаря небольшим размерам (2—4 *см* выс.) и редкой встречаемости этот злак собирался в очень малом количестве, почему он и не был представлен в ряде крупнейших гербариев мира. Например, в гербарии Кью Rhizocephalus отсутствовал до 1938 года. Вероятно по этой причине Бентам и Гукер ([3]), не имея образцов этого растения для исследования, включили Rhizocephalus в род Heleochloa.

Фиг. 1. Общий вид Rhizocephalus orientalis.

Так же поступает с этим родом и Гаккель ([4]).

Пост ([5]) в первом издании „Флоры Сирии, Палестины и Синая" принимает род Rhizocephalus, тогда как во втором издании, вышедшем под редакцией Динсмора ([6]), этот род приводится под названием Heleochloa orientalis (Boiss.) Dinsmore. Этому следуют и все авторы, которые основывают свои классификации злаков на работах Бентама или Гаккеля.

Советские ботаники ([7]), за исключением Литвинова, отделяют род Rhizocephalus от Heleochloa, помещая его между последним родом или Crypsis и Phleum.

Рожевиц ([8]) относит Rhizocephalus вместе с родом Crypsis в трибу Sporoboleae, исходя как из морфологического, так и из анатомического и цитологического сходства. Тем не менее род Rhizocephalus, судя по жилкованию и строению нижней цветковой чешуи, зерновки и анатомии листа Хаббард ([9]), не следовало бы включать в упомянутую трибу. Как отмечает Хаббард, этот род надо было сохранить в трибе Agrosteae, предпочтительно близ Phleum.

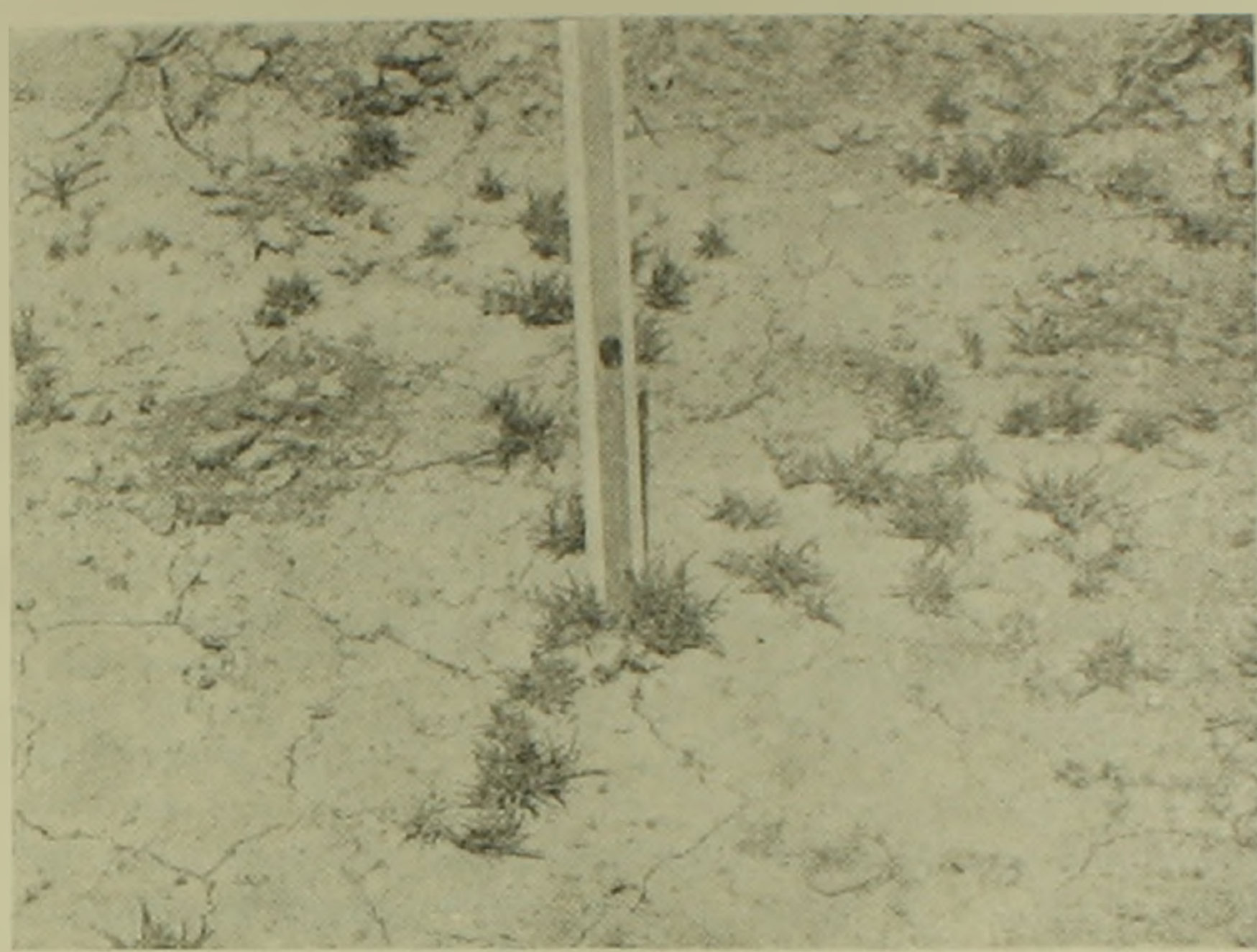
В новейшей системе злаков Пильгера ([10]) Rhizocephalus попадает в трибу Phalarideae Link, подсемейства Festucoideae Hitchc. (вместе с Phleum), в то время как род Crypsis, с которыми ранее сближали Rhizocephalus, отнесен в подтрибу Sporobolinae Ohwi трибы Eragrosteae Benth. подсемейства Eragrostoideae Pilger.

Буассье описал род Rhizocephalus, как монотипный, с единственным видом R. orientalis. В дальнейшем Литвиновым ([11]) был описан еще один вид из Узбекистана под названием Heleochloa turkestanica. Автор отличал описанный им вид от R. orientalis по следующим признакам: более низкому росту, широко ушковатым, пленчато-окаймленным верхушкам колосковых чешуй и сравнительной длине нижней цветковой и колосковых чешуй. Вид Литвинова был принят рядом советских ботаников — Рожевицем ([12]), Колаковским и Сахокиа ([13]), Дробовым ([14]), Овчинниковым ([15]) в новой комбинации Rhizocephalus turkestanicus (Litw.) Roshev. Закавказские экземпляры Rhisocephalus, впервые найденные Тамамшян в окрестностях города Еревана, вышеупомянутыми авторами были отнесены к R. turkestanicus.

Для выяснения вопроса монотипности рода Rhizocephalus нами был детально исследован тип R. turkestanicus, хранящийся в гербарии БИН АН СССР в г. Ленинграде, весь имеющийся гербарный материал (в Ереване и в Ленинграде), наши личные наблюдения и сборы в Араратской низменности Армянской ССР (Арташатский район), а также наблюдения, проведенные над выращенными нами в Ботаническом саду БИН АН Армянской ССР растениями (фиг. 2).

Сравнительное изучение указанных выше растений показало, что рост и размеры их различных частей не имеют диагностического значения, так как сильно варьируют и зависят от количества выпадаемых осадков, почвы, микрорельефа и др. Как правило, растения, произрастающие в небольших углублениях почвы или в непосредственной близости с камнями, создающими сравнительно лучшие условия почвы, влаги и тепла, бывают выше (до 3—4 *см*), на ровных сухих участках почвы—ниже (1—2 *см*).

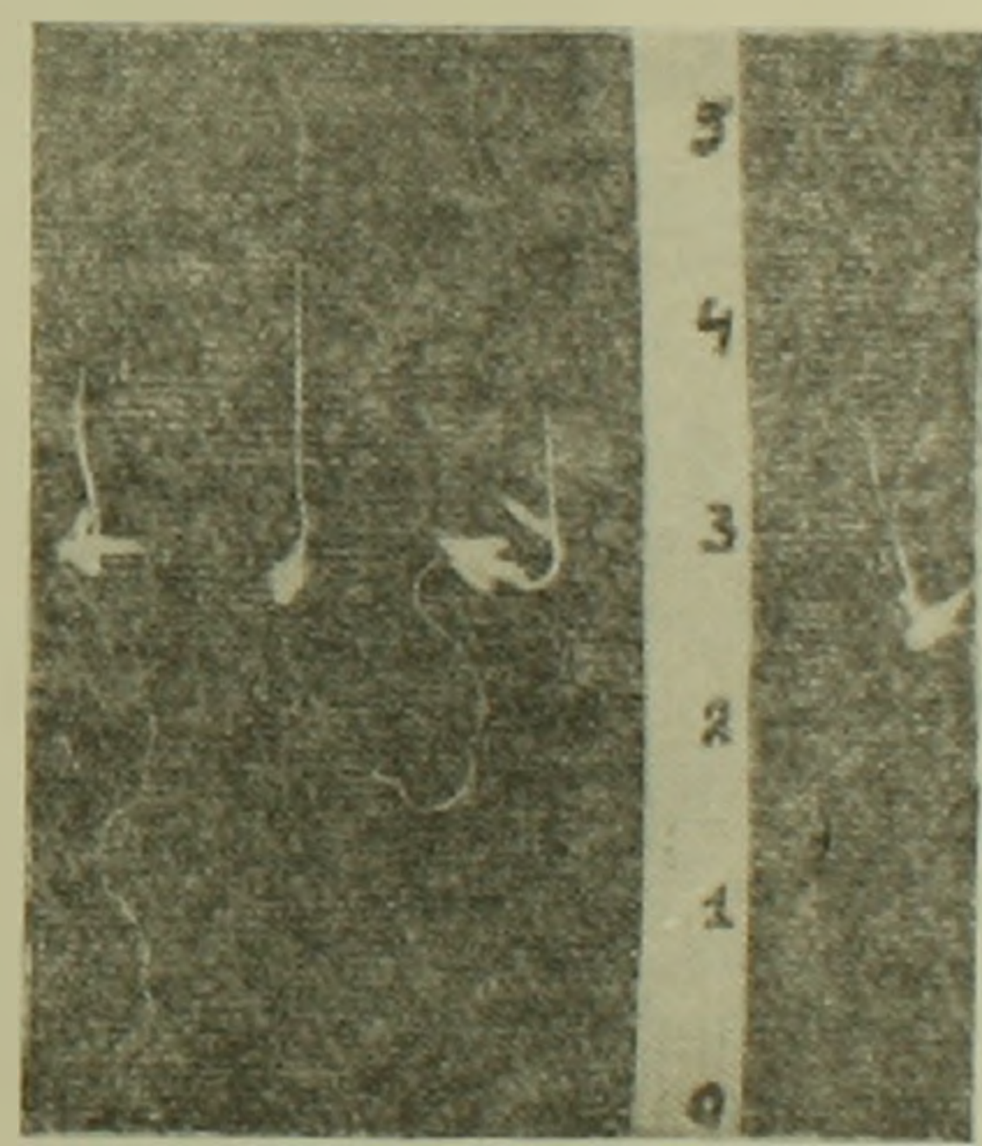
Все просмотренные нами растения имеют совершенно одинаковую форму и строение колосковых чешуй. Последние только слегка варьируют в длине. Это вызвано следующим: у незрелых растений колосковые чешуи обычно прямостоячие; в соцветии сначала зацветают колоски на средних веточках, затем на верхних и в последнюю очередь на самых нижних. Колосковые чешуи в период цветения расходятся и в своей верхней части сильно изгибаются внутрь, благодаря чему вся метелка



Фиг. 2. Rhizocephalus orientalis из посева.

становится растопыренной, а колосковые чешуи, будучи изогнутыми, кажутся короче цветковых.

Таким образом, кажущееся различие в размере колосковых чешуй, которое приводил Литвинов в качестве диагностического признака R. turkestanicus, зависит всего лишь от фазы развития растения, а не является отличительным признаком вида (экземпляр, с которого Литвинов описал свой вид, был собран в период цветения).



Фиг. 3. Проростки Rhizocephalus orientalis.

На основании наших исследований, мы присоединяемся к мнению Хаббарда (l. c.) и относим R. turkestanicus в синонимы к R. orientalis.

Следует привести также результаты наших наблюдений над всходами Rhizocephalus, подтверждающие правильность выделения Пильгером этого рода из трибы Sporoboleae. Посев R. orientalis был произведен 10. IV. 1958 г. в отделе армянской флоры сектора систематики БИН АН АрмССР. Для посева были использованы семена ранневесенних сборов 1956 г. Всходы появились 2—4. V. 1958 г. (фиг. 3). Приводим полное описание проростков.

Колеоптиле пленчатое, на верхушке тупо закругленное, неплотно охватывающее верхушку проростка. Первый лист 20—30 *мм* дл., линейный всегда вертикально стоящий, светло-зеленый, у основания фиолетовый, с 3 жилками, в верхней части опушенный, по краям и жилкам щетинисто-шероховатый. Второй лист несколько короче первого, слегка отклоненный, зеленый, с 5 жилками, образующими ребристость на внутренней поверхности, внешняя — гладкая, по краям и жилкам щетинисто-шероховатый, влагалище почти пленчатое. Третий лист несколько отклоненный, короче второго, с краями, слегка согнутыми внутрь: пластинка листа зеленая, влагалище светло-зеленое, с 7 жилками, по краям и ребрам, на внутренней поверхности, щетинисто-шероховатая, нижняя поверхность листа гладкая. Язычок едва заметный, 0,5 *мм* дл., мелкоразорванный.

Корни тонкие, длинные, до 30 *мм* дл., с многочисленными корневыми волосками.

Таким образом, как видно из описания, первый лист проростков Rhizocephalus (также и всей трибы Phalarideae) всегда линейный, вертикальностоящий, тогда как у всех представителей трибы Sporoboleae первый лист проростков имеет ланцетовидную или яйцевидную форму и горизонтально наклоненную пластинку.

Считаем полезным привести некоторые данные по экологии и географии рода Rhizocephalus.

Представители этого рода являются строгими эфемерами. Они цветут и плодоносят рано весной, задолго до наступления интенсивной солнечной радиации и высоких температур и до того, как другие элементы ксерофитной растительности только пробуждаются к жизни. Совместно с R. orientalis, в основном в полынной полупустыне, произрастает очень сходный с ним по внешнему облику своеобразный представитель семейства зонтичных Hohenackeria exscapa ([16]). В числе других сопутствующих видов можно отметить следующие: Polygala hohenackeriana, Ceratocephalus falcatus, Androsace maxima, Callipeltis cucullaria, Erodium cicutarium и др.

Географическое распространение представителей рода Rhizocephalus довольно широкое. Они произрастают в засушливых областях по всей Передней Азии, простираясь от Трансиордании на север до Сирии и Закавказья и на восток через Малую Азию, до Ирана и Узбекистана.

Ботанический институт
Академии наук Армянской ССР

Է. Ց. ՊԱՐԻԵԼՅԱՆ

Դիտողություններ Rhizocephalus Boiss. ցեղի մասին

Rhizocephalus orientalis-ը (նկ. 1) շնորհիվ իր փոքրության և հազվագյուտ բույս լինելուն միշտ հավաքվել է շատ փոքր քանակով. այդ իսկ պատճառով երկար ժամանակ բացակայել է աշխարհի մի շարք հերբարիումներից։ Հավանական է, որ հենց այդ պատճառով մի շարք հայտնի սիստեմատիկներ հենվելով դրական տվյալների վրա Rhizo-

cephlus-ը դասել են մերթ Crypsis մերթ Heleochloa ցեղերին. վիճելի է նույնպես այս ցեղի տեղը տրիբայի, ենթատրիբայի, ենթաընտանիքի մեջ։

Այս ցեղը, որն առաջին անգամ նկարագրվել է Բուասսիեի կողմից 1944 թ. Rhizocepholus orientalis տեսակով երկար ժամանակ համարվել է մենատիպ։

Հետագայում Լիտվինովի կողմից (1934) նկարագրվել է ևս մեկ տեսակ Ուզբեկստանից՝ Heleachloa turkestanica անվան տակ։ Հեղինակը իր նկարագրած տեսակը տարբերում է Rhizocephalus orentalis-ից հետևյալ հատկանիշներով. ավելի դածր հասակով, հասկային թեփուկների լայն ականջավոր և թաղանթակերպ երիզված դագաթներով. ինչպես նաև ներքին ծաղկաթեփերի ու հասկիկաթեփերի համեմատական երկարությամբ։ Լիտվինովի տեսակն ընդունվում է մի շարք սովետական բուսաբանների կողմից, սակայն նոր կոմբինացիայով՝ Rhizocephalus turkestanica։

Rhizocephalus ցեղի մոնոտիպ լինելու հարցը պարզելու համար մենք մանրամասն ուսումնասիրել ենք R. turkestanica տիպը, որը գտնվում է Լենինգրադում, նույնպես և Երևանի և Լենինգրադի հերբարիումների ամբողջ նյութերը։ Բացի այս կատարված է հետազոտություն Հայաստանի Արարատյան հարթավայրում (Արտաշատի շրջան) մեր կողմից հավաքված կենդանի բույսերի և Հայկական ակադեմիայի բուսաբանական այգում աճեցրած բույսերի վրա (նկ. 2)։

Համեմատական ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ նրանց տարբեր մասերի բարձրությունը և չափը դիագնոստիկ նշանակություն չունեն, քանի որ այդ հատկանիշներն ուժեղ կերպով փոփոխվում են։

Աշխատանքում բերվում են նաև Լիտվինովի կողմից ընդունված տարբերիչ հատկանիշների ձևափոխման սահմանները։

Հենվելով մեր ուսումնասիրությունների վրա կարելի է հանգել այն եզրակացության, որ R. turkestanica-ի հասկային թեփուկների չափի՝ թվացող տարբերությունը ոչ թե տեսակի տարբերիչ հատկանիշն է, այլ այդ կախված է բույսի զարգացման ֆազայից։ Այդ պատճառով մենք R. turkestanica տեսակը դասում ենք R. orientalis-ին, համաձայնելով այն վերջինիս հոմանիշը։

Աշխատանքում բերվում են նաև Rhizocephalus-ի ծիլերի վրա կատարված մեր ուսումնասիրությունների արդյունքները, որոնք հաստատում են Պիլգերի կողմից այս ցեղը Sporoboleae տրիբայից հանելու ճշգրտությունը։ Բերվում է նաև մի քանի այլ տվյալներ ցեղի էկոլոգիայից և աշխարհագրությունից։

ЛИТЕРАТУРА—ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *E. Boissier*, Diagnoses plantarum orientalium novarum ser. I. № 5, 1849., № 13, 1853. [2] *H. Jaubert* et *E. Spach*, Illustrationes plantarum orientalium IV, 8, tab. 307, 1850. [3] *Bentham* et *Hooker*, Genera plantarum III (1883). [4] *E. Hackel*, Gramineae in Engler u. Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien, II Teil, 2 Abt., 1887. [5] *G. Post*, Flora of Sirla, Palestine and Sinai. 1896. [6] *G. Post* and *J. Dinsmore*, Flora of Siria, Palestine and Sinai ed. 2. II, 1933. [7] *А. А. Гроссгейм*, Определитель растений Кавказа, М., 1949. [8] *Р. Ю. Рожевиц*, Злаки, М.-Л., 1937. [9] *К. Хаббард*, Rhizocephalus orientalis Boiss, in Hooker's Icones Plantarum, tab. 3493, 1951. [10] *Р. Пильгер*, Das Sistem der Gramineae, Bot. Jahrb. bd. 76, № 3, 1954. [11] *Д. И. Литвинов*, Heleochloa turkestanica Litv. Флора СССР in Add. II, 1934. [12] *Р. Ю. Рожевиц*, Rhizocephalus Boiss Флора СССР Л., 1934. [13] *А. А. Колаковский* и *М. Ф. Сахокия*, Два новых рода для флоры Кавказа, Бот. ж. XXI, 5, 1936. [14] *В. П. Дробов*, Род Rhizocephalus Boiss. Флора Узбекистана I. Ташкент, 1941. [15] *П. Н. Овчинников*, Add. Флора Таджикской ССР. I. М.-Л., 1957. [16] *С. Г. Тамамшян*, Род Hohenackeria Fisch. et Mev. и его место в системе зонтичных, „Сов. бот." XIV, 4, 1946.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
XXVIII 1959 1

ФИЗИОЛОГИЯ

Г. Е. Григорян

Функциональные перестройки при поврежденном двигательном анализаторе

(Представлено академиком АН Армянской ССР С. К. Карапетяном [1]. VIII. 1958)

Как известно из наших ранее опубликованных данных ([1-5]), темп и совершенство функциональных перестроек, вызванных повреждением опорно-двигательного аппарата, нарастают в интактной нервной системе по мере онтогенетического развития животного. Установлено также, что однократная и двукратная частичная экстирпация проводящей афферентной системы двигательного анализатора (дорзальных канатиков спинного мозга) не нарушает и не препятствует возникновению функциональных перестроек ([6]). На основании полученных результатов, подтвержденных гистологическим исследованием и данных литературы ([7-12]), мы также пришли к заключению, что помимо основного коллектора кинестетической чувствительности (задних столбов) существуют и „дополнительные" сигнальные проприоцептивные пути, рассеянные по передним и по боковым трактам спинного мозга ([13]).

В плане дальнейшей разработки вопроса морфофункциональной структуры двигательного анализатора, в частности для выяснения взаимоотношения основных и дополнительных путей мышечной чувствительности спинного мозга с корковыми афферентными нейронами двигательного анализатора, было предпринято настоящее исследование. При интерпретации полученных данных мы исходили из общеизвестного положения, что без сигнализации „снизу вверх" не может осуществиться координированный моторный акт.

Однако в отличие от других ([14-20]) функция поврежденного двигательного анализатора изучалась не у интактных животных, а на фоне функциональных перестроек, вызванных повреждением опорно-локомоторного аппарата. Такая постановка эксперимента имела целью создать условие определенного дефицита потоков нервных импульсов и порядок их распространения из периферических рабочих органов к центрам статокинетического аппарата. Имея такую искусственную физиологическую модель, мы пытались методом экстирпаций и

условных рефлексов более рельефно оттенить роль и значение отдельных звеньев морфологической структуры анализатора движений в осуществлении интрацентральных функциональных перестроек.

Опыты проводились на 25 собаках различного возраста (от 3 месяцев до 2—3 лет). Применялись различные комбинации и последовательность повреждения периферических органов движений (ампутация одной лапы, обеих лап одноименной стороны и крест-накрест) и двигательного анализатора (экстирпация моторных зон коры и удаление задних канатиков спинного мозга). После мозговых операций производилось описание клиники нарушений сензомоторной функции, а также велось фото- и кинопротоколирование динамики перестройки статической и локомоторной координации. После завершения ис-

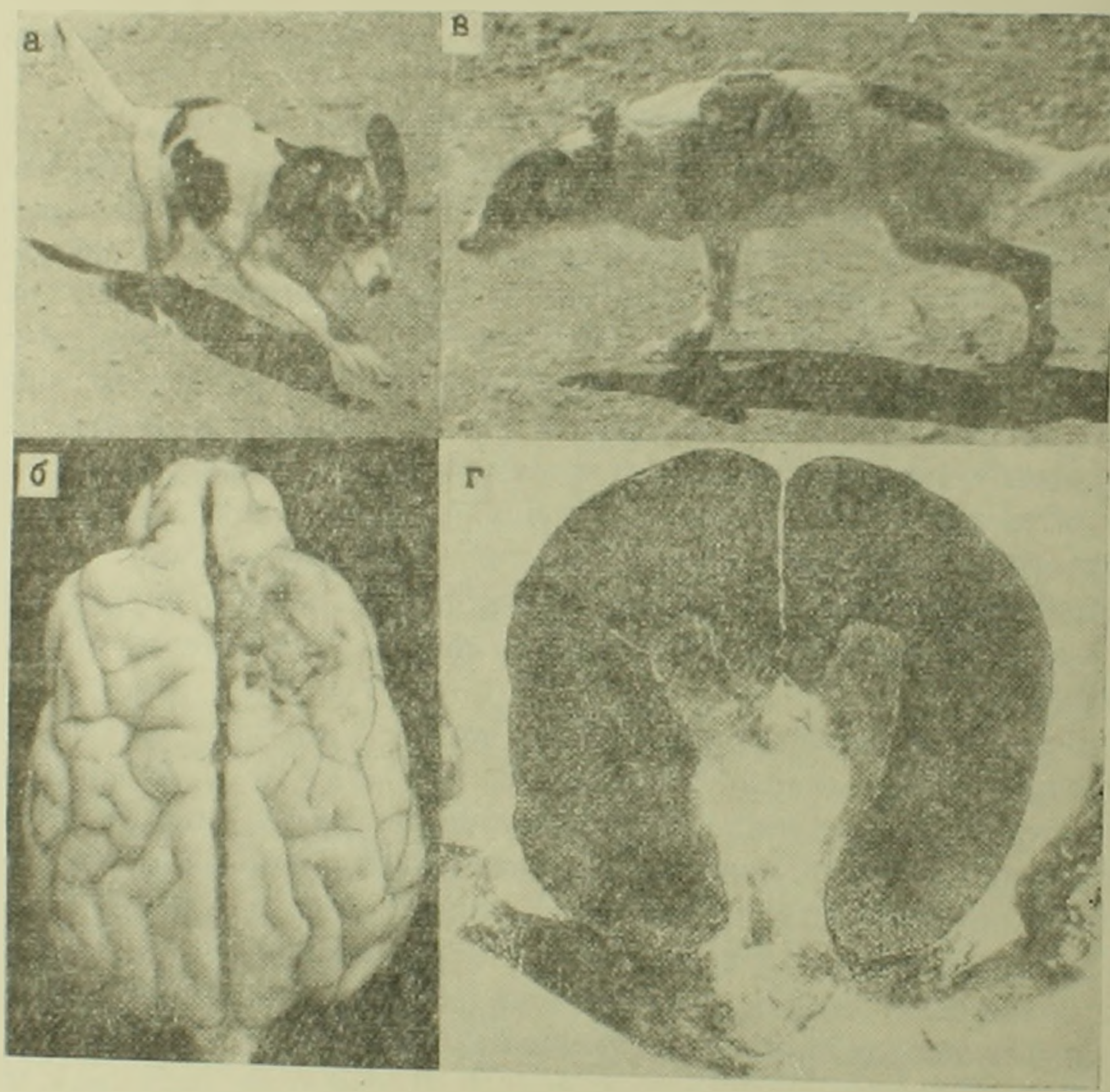


Рис. 1. *а*—собака № 23 (1.5—2-летнего возраста) с левосторонней ампутацией двух конечностей, на второй день после экстирпации правой моторной зоны коры; *б*—собака № 23, наружная поверхность головного мозга; *в*—собака № 23 на следующий день после удаления задних столбов спинного мозга на протяжении 20 *мм*; *г*—собака № 23, поперечный срез поврежденного спинного мозга. На препарате отсутствуют задние столбы и задние рога. Препарат окрашен по методу Вейгерта.

следования мозг каждого подопытного животного подвергался макро- и микроскопическому анализу.

В первой серии исследований (12 собак) ставилось задачей выяснить удельное значение корковых ядерных зон двигательного анализатора в функциональных перестройках, вызванных повреждением опорно-двигательного аппарата. Как известно, опыты подобного рода были проделаны еще Бете и Фишером ([21]), с целью изучения механизмов пластичности нервной системы. На трех собаках с различными типами ампутаций конечностей (одной задней лапы, обеих задних лап и две лапы крест-накрест) авторы производили экстирпацию моторной зоны коры на одном полушарии и в одном случае на двух полушариях. Во всех случаях констатировалось стремительное (в период первых послеоперационных дней) восстановление нарушенной локомоторной функции.

Однако результаты наших опытов показали, что далеко не во всех случаях имеется такая быстрая компенсация функции. У шести ампутированных собак данной серии экстирпация моторной зоны производилась с одной стороны, а у остальных—билатерально. Так, например, собака № 23 с левосторонней ампутацией обеих конечностей после по экстенсивности полной, но не глубокой экстирпации gyr. Sig. dextra и частично gyr. Cor. dextra на следующий день могла самостоятельно приподыматься на двух лапах и передвигаться (фиг. 1*а,б*). Первые пробы ходьбы отличались резким нарушением равновесия и координации. Но после нескольких таких „проб и ошибок" животное стало относительно лучше передвигаться. Однако наряду с быстрой перестройкой в сфере грубой локомоторной биомеханики намного отставала другая сторона локомоции—ее совершенство, для восстановления которой потребовалось от 5 до 7 дней.

У другой собаки № 33 с левосторонней ампутацией передней и задней конечностей была произведена одномоментная полная экстирпация gyr. Sigm. dextra et sinistra и частично кожного анализатора. Спустя 2,5—3 недели после операции наблюдались первые попытки передвижения на двух конечностях, которые отличались, однако, резким нарушением координации движения и равновесия тела в сторону ампутированных конечностей. Более или менее совершенная ходьба наступила спустя 2,5 месяца после мозговой операции (фиг. 2*б*).

Во второй серии опытов (5 собак) производилась частичная экстирпация дорзальных канатиков спинного мозга у животных первой серии. Опыты показали, что если предварительное повреждение корковой ядерной зоны двигательного анализатора произведено частично, то последующее разрушение его проводящих путей приводит к незначительной и кратковременной декомпенсации функции. Как взрослые собаки, так и щенки сохраняют способность к уравновешиванию тела в пространстве и к локомоции, как только выходят из наркотического состояния. При этом отмечается лишь некоторое уси-

ление динамической атаксии в задних конечностях. Но если удаление задних столбов производится у собак, у которых моторные области коры повреждены полностью, то в результате мы имеем более резкую и длительную декомпенсацию статокинетической координации.

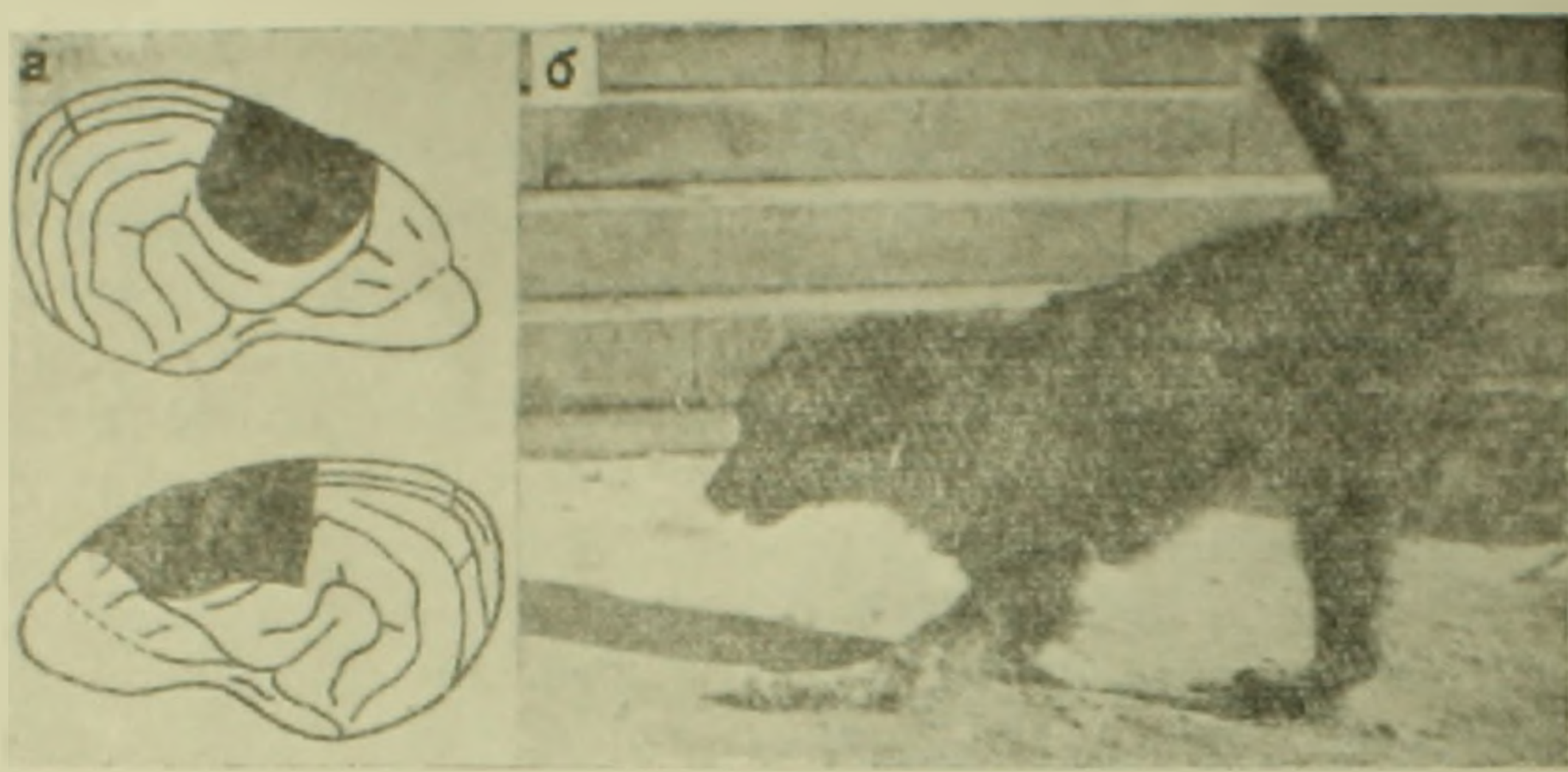


Рис. 2. *а*—собака № 33, наружная поверхность правого и левого полушария мозга. Черные пятна показывают поврежденный участок коры; *б*—собака № 33, спустя 3 недели после одномоментной билатеральной экстирпации моторной области.

Так, у собаки № 33 с ампутацией двух конечностей и с билатеральной полной экстирпацией моторных и частично кожных областей после совершенной перестройки функции (спустя 6 месяцев) производилось удаление дорзальных канатиков в области Th_{5-6-7} сегментов. Грубая локомоция с резким нарушением координации была констатирована на 2—3-й день после операции, однако потребовалось свыше одного месяца для компенсирования утраченной совершенной локомоторной деятельности. Макроскопическое исследование головного мозга показало полное разрушение полей 4 и 6 [по карте Гурьевича и Быховской ([22])] и почти полное отсутствие серого вещества в глубине борозд, а также частичное повреждение полей 1—2—3 (фиг. 2*а*). Микроскопический анализ поврежденного спинного мозга показал полное отсутствие задних столбов.

В другом случае, у собаки № 23 с неполной экстирпацией моторной области коры больших полушарий были удалены задние столбы в области Th_{6-7} сегментов. На следующий день после операции отмечалось только незначительное усиление атаксии в задней конечности. Однако способность к локомоторному акту сохранялась (фиг. 1*в*). Микроскопическим анализом спинного мозга обнаружено полное отсутствие задних столбов (фиг. 1*г*).

Аналогичные результаты были получены и в третьей серии опытов (7 собак) при произведении комбинированного повреждения двигательного анализатора в обратной последовательности.

В четвертой серии опытов (6 собак) изучались некоторые стороны механизмов функциональных перестроек при повреждении опорно-локомоторного аппарата. С этой целью у собаки № 42 после выработки и упрочения двигательных электрооборонительных тонических условных рефлексов с левой задней конечности производилась экстирпация правой моторной области коры. На следующий день после операции животное могло свободно передвигаться с помощью че-

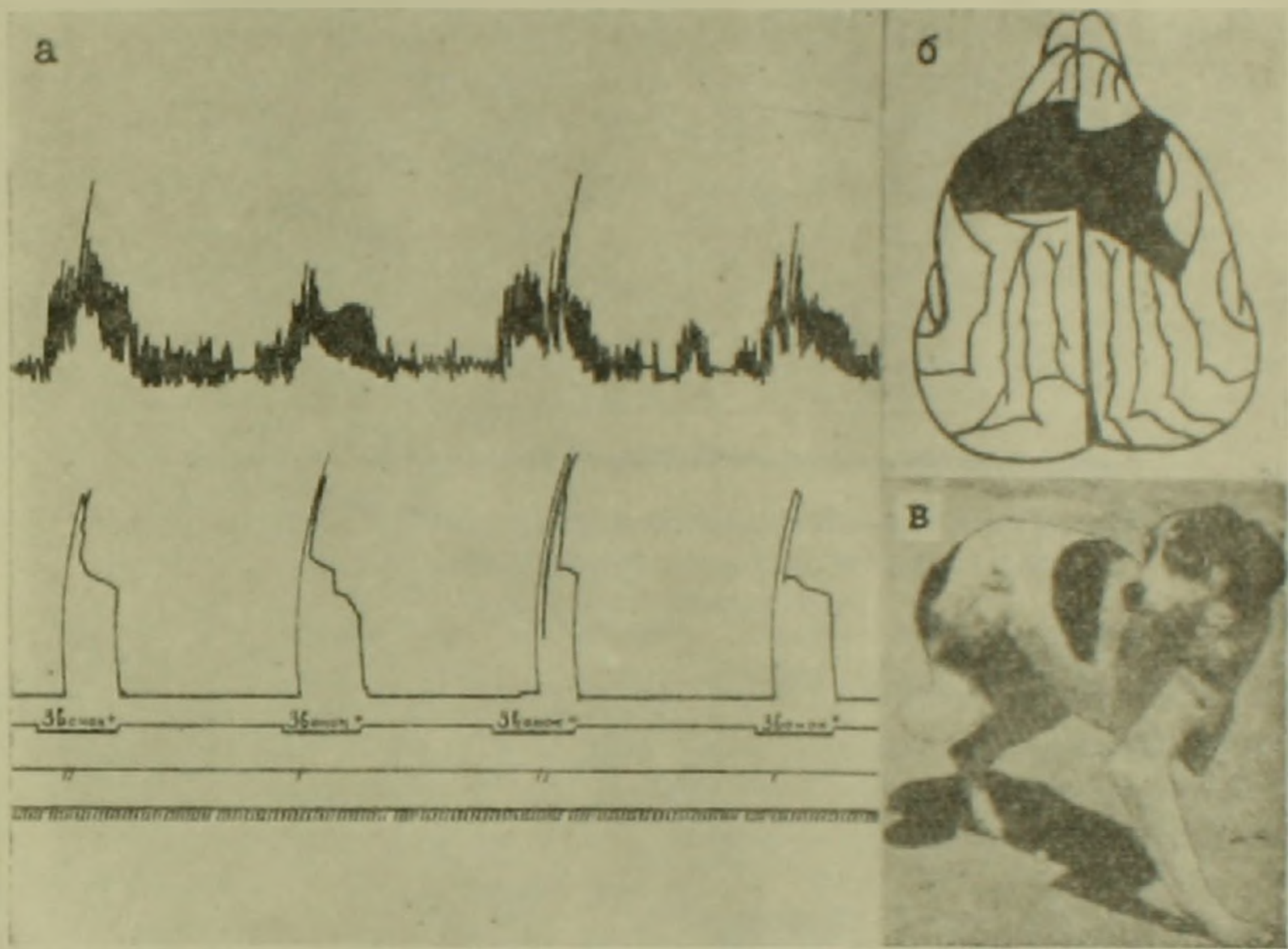


Рис. 3. *а* — собака № 42, двигательные электрооборонительные условные рефлексы с левой задней конечности после экстирпации правой моторной зоны; *б* — собака № 42, наружная поверхность головного мозга; *в* — собака № 42 (2-летнего возраста) с правосторонней экстирпацией моторной области, на следующий день после перекрестной ампутации конечностей.

тырех конечностей. Однако наглядно выступали некоторые известные симптомы, указывающие на понижение кожно-мышечной чувствительности. Зрение на левый глаз отсутствовало. В течение двух недель после операции все попытки восстановить (139 подкреплений) утраченные условные рефлексы не увенчались успехом (фиг. 3*а*). В последний день второй недели была произведена перекрестная ампутация левой передней и правой задней конечностей. Функциональная перестройка в статокинетической координации наступила „моментально", как только животное освободилось от наркоза (фиг. 3*в*). В дальнейшем нам удавалось выработать условные рефлексы, применив около 300 подкреплений (фиг. 4*а*). Спустя 40 дней после ампутации

удалялась левая моторная зона. На следующий день собака могла самостоятельно вставать и передвигаться с помощью двух лап (фиг. 4*б*). Однако первые пробы ходьбы были неуклюжие с нарушением равновесия. Но через несколько таких попыток животное стало более правильнее ориентироваться в пространстве и намного устойчивее пере-

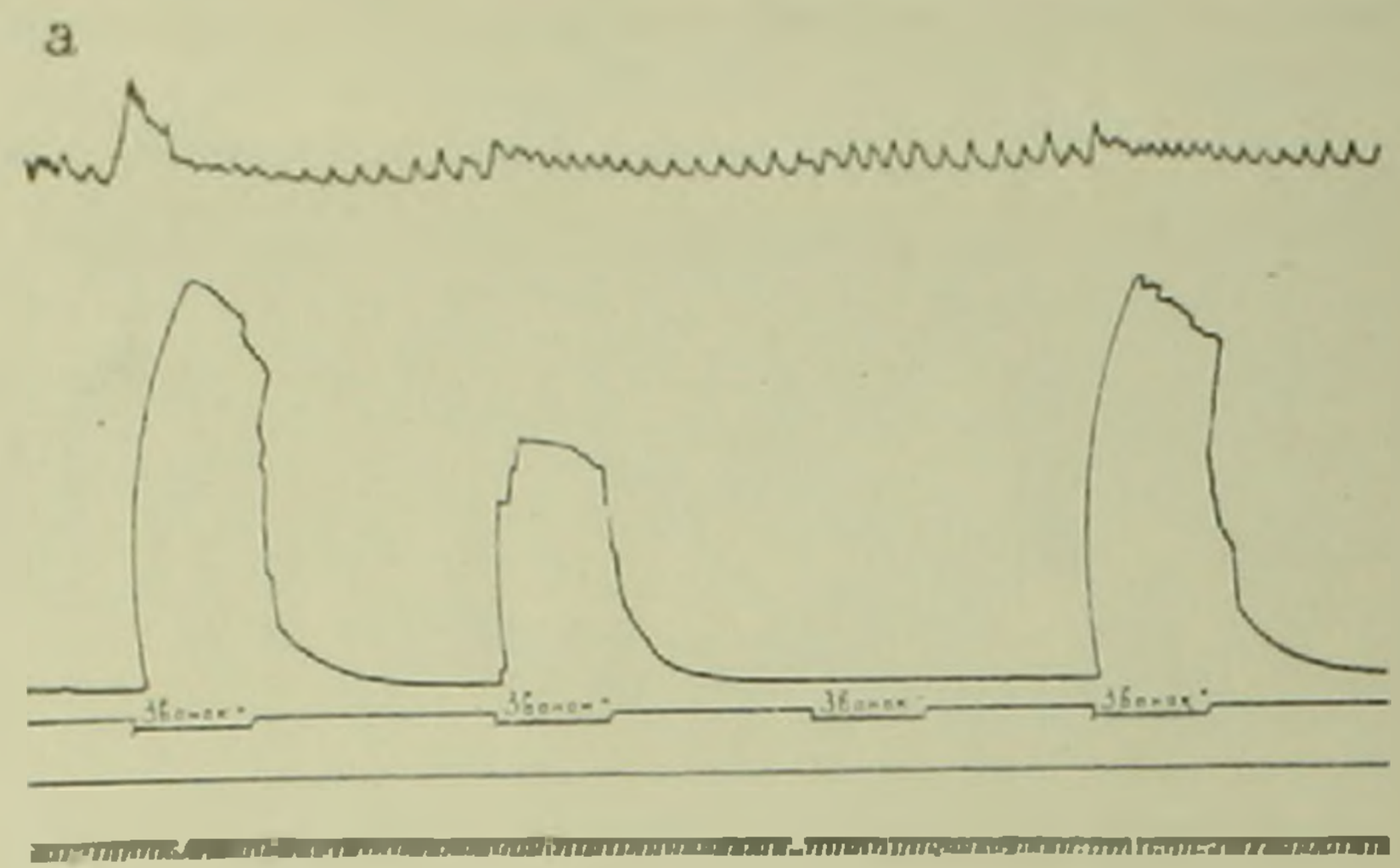


Рис. 4 *а*. Собака № 42, восстановление двигательных условных рефлексов после правосторонней экстирпации ядра двигательного анализатора.

двигаться. Проверка условных рефлексов в этот же день дала нулевой эффект. Применение 10-кратного подкрепления не дало положительного результата. Спустя 3 дня после второй экстирпации появилась более совершенная локомоция, хотя по части условных рефлексов (22 подкрепления) снова констатировалась условная арефлексия. Макроскопическим анализом обнаружено полное и глубокое удаление gyr. Cruc. ant., post. dextra. с сохранением незначительного участка колена gyr. Sigm., полное удаление gyr. Cruc. ant. sin. и полное разрушение области Sulcus Cruc., с сохранением задней половины gyr. Cruc. post. sin. (фиг. 3*б*). Аналогичные результаты были получены и на остальных животных данной серии.

Рис. 4 *б*. Собака № 24, на следующий день после левосторонней (второй) экстирпации двигательной области коры.

Таким образом, в условиях как частичного, так и полного повреждения корковых ядерных образований двигательного анализатора в комбинации с полным сегментарным разрушением проводящей афферентной системы (задних столбов) возможны интрацентральные функциональные перестройки в статокинетической координации. Целость отмеченных отделов двигательного анализатора не является аб-

солютно необходимой для осуществления указанной перестройки. Однако она необходима для обеспечения более совершенной функциональной компенсации.

Анализ данных, полученных в 1—2—3-й серии опытов, дает основание полагать, что имеет место анатомо-функциональное взаимоотношение не только дорзальных канатиков с ядром и рассеянными элементами коры двигательного анализатора, но и дополнительных путей с ядром и рассеянными элементами коры.

Интрацентральные перестройки в сфере локомоторной биомеханики могут быть осуществлены и в том случае, когда еще утрачены и не могут быть восстановлены ранее выработанные локальные двигательно-оборонительные рефлексы.

Институт физиологии
Академии наук Армянской ССР

Գ. Է. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ֆունկցիոնալ վերակառուցումները զնասված շարժողական անալիզատորի պայմաններում

Այս աշխատության մեջ ուսումնասիրվել է շարժողական անալիզատորի տարբեր հատվածների (ողնուղեղի հետևի սյուների և գլխուղեղի կեղևի կորիզային շրջանների) դերը ֆունկցիոնալ վերակառուցման գործում։

Այս նպատակով փորձի ենթակա ավելի քան 25 տարբեր հասակի շների մոտ կատարվել է շարժողական ծայրային ապարատի վնասում՝ անդամահատվել է մեկ վերջավորություն և երկու վերջավորություններ խաչաձև կամ միակողմանի դասավորված։ Այսպիսի միջամտությունը առաջ է բերում կենդանու ստատոկինետիկ համակարգության մեջ համապատասխան ֆունկցիոնալ տեղաշարժ և սրի ֆոնի վրա էլ հետազոտվել է վնասված շարժողական անալիզատորի ֆունկցիան։

Արդյունքները ցույց տվեցին, որ շարժողական անալիզատորի ինչպես մասնակի, այնպես էլ լրիվ վնասման պայմաններում հնարավոր են ֆունկցիոնալ վերակառուցումները, ըստ որում, վերականգնման արագությունը և կատարելագործման աստիճանը կախված են մի շարք գործոններից։ Այսպես օրինակ, որքան ծավալուն և խորն է շարժողական անալիզատորի կեղևային հատվածի վնասման աստիճանը, այնքան ավելի ծանր են հետևանքները և պահանջվում է ավելի երկար ժամանակ ֆունկցիաների վերականգնման համար։ Այնուհետև եթե անդամահատված է մեկ վերջավորությունը, ապա ֆունկցիայի վերականգնումը տեղի է ունենում անհամեմատ արագ, քան երկու վերջավորությունների անդամահատման դեպքում, այսինքն նշանակություն ունի և շարժողական ծայրային ապարատի վնասման աստիճանը։

Պայմանական ռեֆլեքսների, անդամահատման երևույթի և գլխուղեղի կեղևի շարժողական շրջանների միաժամանակյա ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ միջկենտրոնային ֆունկցիոնալ վերակառուցումները կարող են տեղի ունենալ և այն դեպքում, երբ դեռ չեն վերականգնված պայմանական շարժիչ ռեֆլեքսները։

ЛИТЕРАТУРА—ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *Г. Е. Григорян,* Второе совещание, посвященное компенсаторным приспособлениям при органических поражениях центральной нервной системы (тезисы

докладов), Ереван. 1956. [2] *Г. Е. Григорян*, „Известия АН АрмССР" (сер. биол.), т. 10, № 3 (1957). [3] *Л. С. Гамбарян* и *Г. Е. Григорян*, ДАН СССР, т. 117, № 3 (1957). [4] *Г. Е. Григорян*, „Известия АН АрмССР" (сер. биол.), т. 11, № 4 (1958). [5] *П. А. Маркарян, Л. С. Гамбарян Г. Е. Григорян*, „Известия АН АрмССР" (сер. биол.), т. 11, № 8 (1958). [6] *Г. Е. Григорян*, „Известия АН АрмССР" (сер. биол.), т. 10, № 8 (1957). [7] *Л. С. Гамбарян*, Das Deutsche Gesundheitswesen, Heft 49, 1957, Berlin. [8] *Бродал* и *Вальберг*, Archives of Neurology and Psychiatry, Vol. 68, № 6, 1952. [9] *Бродал* и *Када*, Journal Neurophysiology, Vol. 16, № 6, 1953. [10] *Морин*, Am. J. Physiology, Vol. 172, № 2, 1953. [11] *Гарднер* и *Морин*, Am. J. Physiology, Vol. 174, № 1, 1953. [12] *Гарднер* и *Морин*, Am. J. Physiology, Vol. 189, № 1, 1957. [13] *Г. Е. Григорян*, „Известия АН АрмССР" (сер. биол.), т. 11, № 10 (1958). [14] *В. М. Бехтерев*, Основы учения о функциях мозга, вып. 6, 1906. [15] *В. П. Протопопов*, О сочетательной двигательной реакции на звуковые раздражения, Дисс. 1909. [16] *Н. И. Красногорский*, О процессе задерживания и о локализации кожного и двигательного анализаторов в коре больших полушарий у собак, Дисс. 1911. [17] *Э. А. Асратян*, Физилогия центральной нервной системы, М. 1953. [18] *П. К. Анохин*, Архив биологических наук, т. 61, вып. 3, 1941. [19] *И. С. Розенталь*, „Физиологический журнал СССР", т. 24, вып. 1—2, 1938. [20] *О. С. Адрианов*, „Журнал высшей нервной деятельности", т. 2, вып. 3, 1952. [21] *Бете* и *Фишер*, Handb. d. norm. und path. Physiol., Bd. 15, № 2, 1931. [22] *М. О. Гурьевич* и *Г. Х. Быховская*, „Медико-биологический журнал", в. 3, 1927.