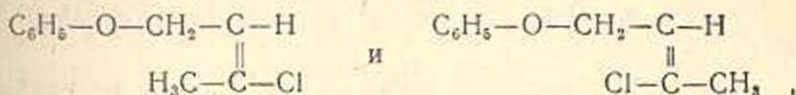


ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Д. Азатян и В. Н. Жамагорцян

Получение стереоизомерных хлорбутениловых соединений. II. Стереоизомеры гваякол-бензил- и октил-[3 хлор-2-бутен]-илового эфиров*

В предыдущей нашей работе [1] сообщалось о получении стереоизомеров фенил-[3-хлор-2-бутен]-илового эфира из фенола и 1,3-дихлорбутена-2:



из коих один изомер—высококипящий—был описан нами впервые.

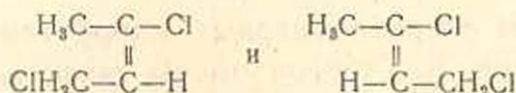
Желая выяснить вопрос—образует ли 1,3-дихлорбутен-2 стереоизомерные эфиры также и с другими соединениями, содержащими спиртовой гидроксил, мы провели опыты с одним из замещенных фенолов—гваяколом, с простейшим ароматическим спиртом—бензиловым и с одним из спиртов жирного ряда—октанолом-1. Для всех трех соединений были получены пары стереоизомерных хлорбутениловых эфиров. При этом было установлено, что стереоизомерные хлорбутениловые эфиры гваякола и бензилового спирта, как и в случае фенола [1], получаются легко, при всех опытах, высококипящие изомеры которых, как и в случае фенола, при нагревании легко переходят в низкокипящие формы. В случае же октилового спирта получение стереоизомерных пар эфиров удастся не при всех опытах: высококипящий изомер значительно легче, чем в предыдущих случаях, переходит в низкокипящую форму, чем и следует, видимо, объяснить частый неуспех в получении стереоизомерных пар эфира этого спирта. Все же нам удалось получить и охарактеризовать изомерные пары также октоксис-3-хлорбутена-2.

Все полученные нами стереоизомерные пары эфиров, в том числе и фенола, отличаются не только константами, приведенными при описании опытов, но еще и двумя свойствами: а) низкокипящий изомер при перегонке бывает почти бесцветным и медленно окрашивается со временем, в то время как высококипящий изомер начинает окрашиваться уже при перегонке, а при продолжительном стоянии

* Доложено на сессии молодых научных работников Химического Института Академии Наук Армянской ССР 17/XI—1948 г.

окрашивается сильнее низкокипящего изомера. Предварительная промывка продукта реакции фенола и гваякола раствором соды не меняет картину. б) При окислении раствором перманганата калия высококипящий изомер окисляется значительно легче низкокипящего изомера, так что приходится в этом случае окисление вести осторожно (в водно-ацетоновом растворе).

Образование этих стереоизомерных эфиров можно объяснить или наличием обоих стереоизомеров в исходном 1,3-дихлорбутене-2:



или же, в случае наличия в дихлориде только одного изомера, условиями опыта.

Для выяснения этого вопроса дважды перегнанный при 680 мм 1,3-дихлорбутен-2 с т. кип.—124—127° был дважды подвергнут перегонке в вакууме с помощью двухметровой колонки, наполненной битым стеклом.

Из-за несовершенства колонки нам, правда, не удалось стереоизомерные дихлориды получить в чистом виде, но все же они были отделены друг от друга в значительной степени (т. кип. I изомера 51°/52 мм, II—53°/52 мм), что было доказано проведенными с каждым из них в отдельности опытами по получению эфиров фенола и гваякола: в то время, как при всех опытах, проведенных с неразогненным дихлорбутеном и фенолом, гваяколом, бензиловым и октиловым спиртами стереоизомерные пары получаются в равных, или почти равных количествах (несколько меньший процент выхода высококипящего изомера по сравнению с выходом низкокипящего изомера следует объяснить, повидимому, его частичным превращением в низкокипящий изомер при перегонке), в опытах с низкокипящим дихлоридом и гваяколом получена, главным образом, низкокипящая фракция гваякол-[3-хлор-2-бутен]-илового эфира—73,1% от всего выхода эфира, а из вышекипящей фракции дихлорида и гваякола—главным образом, высококипящая форма эфира—66,1% общего выхода.

По прошествии трех месяцев обе фракции дихлорида перегнались при одной и той же температуре, а с гваяколом обе фракции в отдельности дали оба стереоизомерных эфира в равных количествах, как в случае с неразогненным дихлоридом. Следовательно, в обоих фракциях дихлорида, по истечении некоторого времени, восстанавливалось равновесное состояние смеси изомеров.*

* О наличии обоих изомерных форм в 1,3-дихлорбутене-2 и о способности перехода при нагревании кипящего выше изомера в низкокипящий сообщается также в совсем недавно опубликованной L. F. Hatch и S. G. Ballin статьях в J. Am. chem. Soc., 71, 1039, и 1041, 1949.

Аналогичное поведение было наблюдеено Вислиценусом для 2-бромбутена-2 и Лепинглем для 1-бромбутена-1.

Высококипящий изомер 2-бромбутена-2, принятый Вислиценусом [2] за транс-форму, а Пфеффером [3]—за цис-изомер, при повторной перегонке или при долгом стоянии при обыкновенной температуре, и особенно быстро—в присутствии бромистого водорода и на свету [4], превращался в низкокипящий изомер. При воздействии солнечных лучей, в присутствии небольшого количества брома, он превращался в равновесную смесь, содержащую около 83% транс-формы [5].

Точно так же высококипящий изомер 1-бромбутена-1, принятый Лепинглем [6] за транс-форму, под действием солнечного света, в присутствии брома, частично превращался в низкокипящий изомер и в конце концов получалась равновесная смесь обеих форм, содержащая примерно 40% низкокипящего изомера.

Низкокипящий изомер 2-бромбутена-2, принятый Вислиценусом за цис-, а Пфеффером за транс-изомер, при долгом стоянии, особенно на свету и еще легче—в присутствии незначительного количества свободного бромистого водорода, частично превращается в высококипящий изомер [4]. Таким же образом низкокипящий (цис-) изомер 1-бромбутена-1 на солнечном свету и в присутствии брома частично превращается в высококипящую форму и в конце концов получается равновесная смесь, примерно с 60%-ым содержанием высококипящего изомера [6].

Заслуживает внимания еще и то сообщение Лепингля, что отделение элементов бромистого водорода от высококипящего изомера 1-бромбутена-1 с помощью спиртового раствора едкого кали происходит в восемь раз медленнее, чем от низкокипящего изомера. По данным же Вислиценуса и Шмидта [4] при одночасовом кипячении высококипящего изомера 2-бромбутена-2 с 15%-ым спиртовым раствором 1 грамма едкого кали только около 5,7% отщепляют элементы бромистого водорода, образуя бутин-2, в то время как низкокипящий изомер в тех же случаях превращается в бутин-2 полностью.

Неодинаковая легкость отщепления элементов хлористого водорода наблюдена и нами при обработке наших изомерных эфиров спиртовым раствором щелочи, о чем мы надеемся сообщить в следующей статье из этой серии.

Как полученные нами стереоизомерные пары эфиров, так и отделенные друг от друга фракции 1,3-дихлорбутена-2 отличаются также цветом и способностью окрашиваться со временем: низкокипящая фракция дихлорида при перегонке почти бесцветная, при долгом (1 год) хранении на рассеянном свету окрашивается мало (в желтый цвет). Высококипящая же фракция при перегонке светло-желто-зеленоватого цвета, при хранении быстро окрашивается сначала в желтый, затем в коричневый цвет.

Таким образом, несмотря на несовершенство нашей колонки, разгонка 1,3-дихлорбутена-2 с ее помощью, все же дала результат, позволяющий дать положительный ответ на вопрос о наличии в нем изомерных пар, при чем, повидимому, в равных количествах. Каждый из изомеров при хранении в отдельности через некоторое время частично превращается в другой изомер, образуя, таким образом смесь обоих форм, восстанавливая равновесное состояние.

Экспериментальная часть

1. *Получение стереоизомерных гваякол-[3-хлор-2-бутен]-оловых эфиров.* К смеси 75 г гваякола и 40 г едкого кали в круглодонной колбе было прибавлено 100 мл воды, затем через капельную воронку медленно, при постоянном встряхивании, прибавлено по каплям 76 г 1,3-дихлорбутена-2, поддерживая температуру реакционной смеси в пределах 65–70°. По прибавлении всего дихлорида встряхивание смеси продолжалось еще полчаса. Затем к реакционной смеси было прибавлено около 100 мл воды и взболтано. По удалении водного слоя продукт был высушен безводным сульфатом натрия и перегнан в вакууме. Получены фракции:

I.—т. к. 83–85° при 11 мм—не прореагировавший гваякол—9,8 гр;

II.—т. к. 143–146° при 11 мм—32,8 г;

III.—т. к. 153–157° при 11 мм—24,6 г.

Вторая и третья фракции были перегнаны вторично. При этом II фракция перегналась при 145–146° при 11 мм; $n_D^{20}=1,5422$; $d_4^{20}=1,1561$. Бесцветная, через день слабо розового цвета.

Найдено (по Расту) $M=214,19$; $MR_D=58,56$.

$C_{11}H_{13}O_2Cl \cdot \frac{1}{2}F_4$. Вычислено $M=212,5$. $MR_D=56,84$.

В литературе не описано.

Определение хлора по Кариусу:

0,1120 г вещества; 0,0766 г AgCl.

Найдено %: Cl 16,93.

$C_{11}H_{13}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 16,67.

III фракция при вторичной перегонке кипела при 153,5–154° при 11 мм; $n_D^{20}=1,5505$; $d_4^{20}=1,1727$. Светло-розового цвета.

Найдено: (по Расту) $M=213,6$; $MR_D=57,77$.

$C_{11}H_{13}O_2Cl \cdot \frac{1}{2}F_4$. Вычислено: $M=212,5$; $MR_D=56,84$.

В литературе не описано.

Определение хлора по Кариусу:

0,1060 г вещества; 0,0716 г AgCl.

0,1016 г , 0,0678 г ,

Найдено %: Cl 16,71; 16,52.

$C_{11}H_{13}O_2Cl$. Вычисленно %: Cl 16,67.

Вторая фракция (низкокипящий изомер) составляет 57,14% общего выхода обоих изомеров.

Кипящая выше третья фракция, как и в случае с более высококипящей фракцией 1-фенокси-3-хлор-2-бутена, после продолжительного нагревания кипит при более низкой температуре, а именно—при температуре кипения второй фракции. Эта изомеризация не может быть Клайзеновской перегруппировкой, как это было доказано в случае с 1-фенокси-3-хлор-2-бутена [1], ибо в этом случае должно было иметь место повышение температуры кипения, а не снижение. Окисление обоих изомеров также подтверждает это.

Окисление изомеров. I. 4,6 г первого (низкокипящего) изомера окислено прибавлением раствора 6,9 г перманганата калия и 70 мл воды в течение 3 ч. и оставлением смеси на ночь. После отфильтрования фильтрат был упарен до половины его первоначального объема и подкислен соляной кислотой. Выпавшие плоские игольчатые кристаллы после перекристаллизации из воды плавилась при 120—122°.

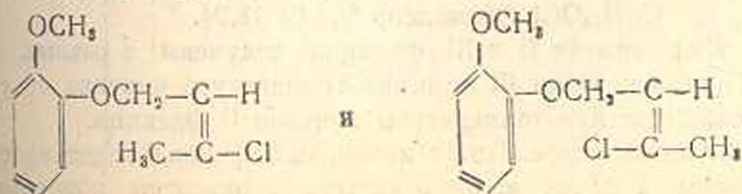
Температура плавления гваяколгликолевой кислоты, по данным Ауверса и Хаймана [7] 121°, по данным Кутоло [8] 120°.

II. Второй (высококипящий) изомер был окислен таким же образом (10%-ым раствором перманганата калия). Однако окисление при этом протекало чрезвычайно быстро и идентифицировать продукт окисления не удалось. То же самое имело место при окислении продукта 10%-ым раствором перманганата калия в водноацетоновом растворе. Ввиду этого окисление было проведено в водно-ацетоновом растворе 3,2%-ым раствором KMnO_4 : к 3,19 г вещества в водноацетоновом растворе был прибавлен раствор 4,8 г перманганата калия в 150 мл воды в течение 3 ч. и последующим оставлением смеси на ночь.

После отфильтрования, упаривания фильтрата, подкисления его разбавленной серной кислотой, экстрагирования эфиром, промывки экстракта 5%-ым раствором соды и подкисления разбавленной серной кислотой выпали плоские, игольчатые кристаллы, плавившиеся после перекристаллизации из воды при 120—122°.

Таким образом окислением обоих изомеров получена гваяксинусная кислота, что указывает, как и в случае изомеров 1-фенокси-3-хлор-2-бутена, на отсутствие среди изомеров замещенного гваякола и, наоборот, подтверждает, что оба полученных изомера—эфирные соединения.

Следовательно из гваякола и 1,3-дихлорбутена-2 получены стереоизомерные хлоркритиловые эфиры, гваякола—гваяжокси-[3-хлор-2-бутен]-иловые эфиры:



2. Получение стереоизомерных бензилокиси-[3-хлор-2-бутен]-иловых эфиров. К 27 г (0,25 моля) бензилового спирта было прибавлено 14 г порошкообразного едкого кали. К алкоголяту медленно, при постоянном взбалтывании было прибавлено через капельную воронку 31,3 г 1,3-дихлорбутена-2. По прибавлении всего дихлорида взбалтывание продолжалось еще минут двадцать. Затем было прибавлено около 100 мл воды и взболтано. По удалении водного слоя продукт был высушен безводным сернокислым натрием и перегнан в вакууме. По удалении непрореагировавшего дихлорида были получены фракции:

I.—кипящая при 98—106° при 16 мм—непрореагировавший бензиловый спирт—13 г;

II.—кипящая при 128—130° при 16 мм—светложелтого цвета 7,5 г;

III.—кипящая при 137—138° при 16 мм—желтого цвета—7,0 г.

Выход эфира (II и III фр. вместе взятых)—57% от теории, а изомеров: низкокипящего—51,72%, высококипящего—48,28% от общего выхода.

При проведении опытов с удвоенными количествами исходных материалов выход обеих фракций соответственно удваивается.

Обе фракции были перегнаны вторично:

II фракция перегналась при 121—122° при 11 мм;

$n_D^{20}=1,5235$; $d_4^{20}=1,0721$; слабо желтого цвета.

Найдено: (по Расту) $M=194,7$; $MR_D=55,52$.

$C_{11}H_{13}OCl$. Вычислено: $M=196,5$; $MR_D=55,3$.

Анализ хлора по Кариусу:

0,1046 г вещества: 0,0746 г $AgCl$.

0,1150 г " " 0,0826 г $AgCl$.

Найдено%: Cl 17,76; 17,64.

$C_{11}H_{13}OCl$. Вычислено %: Cl 18,04.

III фракция перегналась при 128—129° при 11 мм; $n_D^{20}=1,5258$; $d_4^{20}=1,0784$; желтого цвета.

Найдено: (по Расту) $M=196,92$; $MR_D=56,3$.

$C_{11}H_{13}OCl$. Вычислено: $M=196,5$; $MR_D=55,3$.

Анализ хлора по Кариусу:

0,1258 г вещества; 0,0930 г $AgCl$.

0,1082 г " " 0,0802 г $AgCl$.

Найдено %: Cl 18,30; 18,38.

$C_{11}H_{13}OCl$. Вычислено %: Cl 18,04.

При всех опытах II и III фракции получены в равных количествах. При нагревании III фракции температура кипения ее также понижается, достигнув температуры кипения II фракции.

Окисление изомеров. По 3 г изомерных эфиров в отдельности были растворены в 20 мл водного ацетона и окислены прибавлением

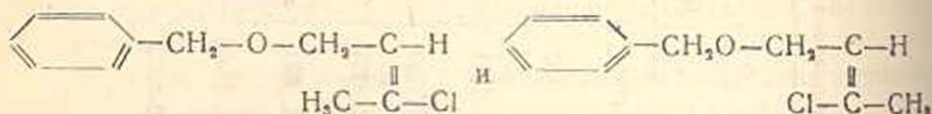
Константы стереоизомерных хлорбутениловых эфиров

Ф о р м у л а	Темпера- тура кипения °C	Давл. мм	n_D^{20}	d_4^{20}	M		MR _D		Определение со- держания хлора	
					Найдено	Вы- числ.	Найдено	Вы- числ.	Найдено	Вы- числ.
 -O-CH ₂ -CH=CCl-CH ₃	120—120,5	12	1,5357	1,1094	183,1		51,44		19,23;19,12	
	137—137,5	"	1,5537	1,1537	182,65	182,5	51,38	50,70	19,19	19,22
 -OCH ₃ -OCH ₂ -CH=CCl-CH ₃	145—146	11	1,5422	1,1561	214,19		58,56		16,93	
	153,5—154	11	1,5505	1,1727	213,6	212,5	57,77	56,84	16,71;16,52	16,67
 -CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CCl-CH ₃	121—122	11	1,5235	1,0721	194,7		55,52		17,76;17,64	
	128—129	"	1,5258	1,0784	196,92	196,5	56,3	55,3	18,30;18,38	18,04
CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CClCH ₃	115	8	1,4508	0,9130	219,3		64,43			
	122—122,5	"	1,4510	0,9233	218,69	218,5	64,21	63,54		

раствора 5 г перманганата калия в 150 мл воды в течение 2 ч. при постоянном взбалтывании и последующем оставлении смеси на ночь. Высококипящий изомер окисляется с большой скоростью. После отфильтрования, частичного упаривания фильтратов и подкисления их разбавленной серной кислотой выделились белые кристаллы. Они были экстрагированы эфиром, экстракт был промыт 10%-ым раствором соды и подкислен серной кислотой. Выпавшие белые, хлопьевидные кристаллы после перекристаллизации из воды плавилась при 121—121,5°. Смешанные вместе образцы плавилась при 121—122°.

Температура плавления бензойной кислоты 121—122°. Смешанная проба с заведомо чистой бензойной кислотой не показала депрессии.

Таким образом, окислением обоих изомеров получена бензойная кислота, что подтверждает то, что оба изомера являются стереоизомерами 1-бензоокси-3-хлорбутена-2:



3. *Получение стереоизомерных октокси-[3-хлор-2-бутен]-иловых эфиров.* К 78 г октанола-1 было прибавлено 37 г порошкообразного едкого кали; затем медленно прилит 71 г 1,3-дихлорбутена-2. Имея в виду легкий переход высококипящего изомера в низкокипящий, реакция проводилась по возможности осторожно, не давая сильно разогреться реакционной смеси.

Перегонкой в вакууме получены:

I фракция—непрореагировавший октонол.

II фракция—кипящая при 115° при 8 мм; $n_D^{20} = 1,4508$; $d_4^{20} = 0,91307$.

24 г (52,74% общего выхода эфира).

Найдено: (по Расту) $M = 219,3$; $MR_D = 64,43$.

Фракция III—кипящая при 122°—122,5° при 8 мм; $n_D^{20} = 1,4510$; $d_4^{20} = 0,9233$. 21,5 г (47,26% общего выхода эфира).

Найдено: (по Расту) $M = 218,69$; $MR_D = 64,21$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{OCl}$. Вычислено: $M = 218,5$; $MR_D = 63,54$.

Высококипящий изомер легко переходит в низкокипящую форму.

Выводы

1. Взаимодействием гваякола и бензилового и октилового спиртов с 1,3-дихлорбутеном-2 в присутствии едкого кали получены стереоизомерные пары эфиров: гваякол-[3-хлор-2-бутен]-илового, бензил-[3-хлор-2-бутен]-илового и октил-[3-хлор-2-бутен]-илового, с выходом 47—60% от теории.

Все эти эфиры описываются впервые.

2. Установлено, что высококипящие изомеры полученных эфи-

ров, как и в случае изомерных хлоркротиловых эфиров фенола, при нагревании легко переходят в низкокипящую форму и отличаются от последних способностью быстро окрашиваться при стоянии и значительно быстро окисляться раствором перманганата калия.

3. Доказано строение полученных изомерных эфиров их окислением и идентификацией продуктов окисления.

4. Установлено, что исходный 1,3-дихлорбутен-2 представляет собой равновесную смесь стереоизомеров, разница в температуре кипения которых составляет около 2° . Низкокипящий изомер—почти бесцветный при перегонке, при долгом хранении окрашивается в желтый цвет. Высококипящий изомер быстро окрашивается в темный цвет. Отделенные друг от друга изомеры по прошествии некоторого времени превращаются в равновесную смесь обоих изомеров.

5. Образование изомерных эфиров из 1,3-дихлорбутена-2 обусловливается наличием изомеров в этом дихлориде.

Химический Институт
Академии Наук Армянской ССР.

Поступило 22 VI 1949.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Азатян и В. Н. Жамагорцян—ДАН Арм. ССР, VII, № 5, 211, 1947.
2. Wislicenus—Lieb. Ann., 250, 236; 313, 216, 242.
3. Pfeffer—Ztschr. Physik. Chem., 48, 58.
4. Wislicenus u. P. Schmidt—Lieb. Ann. 313, 216.
5. Lépingt—Bull. Soc. Chim. [4] 39, 758.
6. Lépinge—Bull. Soc. Chim. [4] 39, 746—8.
7. Auwers u. Haymann—Ber., 27, 2804 (1894).
8. Cutolo—Gazz., chim. ital., 24, 1, 63 (1894).

Վ. Դ. Ազատյան եւ Վ. Ն. Ժամագորցյան

ՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆԻԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԻԶՈՄԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

II. Գվայակոլի և բենզիլ—ու օկտիլալկոհոլների 3-քլոր-2-բուտենիլային եթերների տարածական իզոմերները

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ի զարգացումն նախորդ աշխատանքի, որում նկարագրված էր ֆենոլի 3-քլոր-2-բուտենիլային եթերի տարածական իզոմերների ստացումը, և ջանկանալով պարզել այն հարցը, թե 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը սպիրտային հիդրօքսիլ պարունակող այլ միացությունների հետ գոյացնում է արդյոք տարածական իզոմեր եթերներ, կատարված են փորձեր տեղակալված ֆենոլներից մեկի՝ գվայակոլի, պարզագույն արոմատիկ մեկ սպիրտի՝ բենզիլալկոհոլի և ճարպային շարքի սպիրտներից մեկի՝ օկտանոլ-1-ի հետ:

Այդ երեք միացություններից էլ հաջողվել է ստանալ (մինչև 60% ելքերով) և բնութագրել քլորբուտենիլային տարածական իզոմեր եթերների զույգերը: Դիվայակոլի և բենզիլալկոնոլի տարածական իզոմեր եթերները, ինչպես և ֆենոլի նույն եթերների դեպքում, ստացվում են հեշտությամբ: Բարձր եռացող իզոմերները տաքացնելիս հեշտությամբ փոխարկվում են ցածր եռացող ձևերին: Օկտիլ ալկոնոլի դեպքում տարածական իզոմեր գույզերի ստացումը հաջողվում է ոչ բոլոր փորձերի ընթացքում՝ բարձր եռացող իզոմերը նախորդների նմանօրինակ իզոմերներից շատ ավելի հեշտությամբ փոխարկվում է ցածր եռացող ձևին, որով և, ըստ երևույթին, պետք է բացատրել այդ սպիրտից տարածական երկու իզոմեր եթերներն ստանալու հաճախակի տեղի ունեցող անհաջողությունը:

Ստացված երեք զույգ տարածական եթերներն իրարից տարբերվում են ոչ միայն աղյուսակում և փորձերի նկարագրությամբ բաժնում նշված հաստատուններով, այլև երկու այլ հատկություններով. ա) ցածր եռացող իզոմերը թորելիս լինում է համարյա անգույն և դանդաղորեն գունավորվում է ժամանակի ընթացքում, այնինչ բարձր եռացող իզոմերն սկսում է գունավորվել արդեն թորվելու ընթացքում, իսկ ժամանակի ընթացքում ավելի մուգ գույն է ստանում, քան ցածր եռացող իզոմերը նույն ժամանակի ընթացքում, ըստ որում ֆենոլի և դիվայակոլի ռեակցիայից ստացված պրոդուկտի նախնական լվացումը սողայի լուծույթով պատկերը չի փոխում: բ) Կալիումի պերմանգանատի լուծույթով օքսիդացնելիս բարձր եռացող իզոմերը ցածր եռացող իզոմերից զգալիորեն ավելի արագ է օքսիդանում:

Նշված տարածական իզոմեր եթերների գոյացումը կարելի է բացատրել կամ ելանյութերից մեկի՝ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի մեջ երկու իզոմեր ձևերի առկայությամբ, կամ դիքլորբիդի մեջ միայն մեկ իզոմերի առկայության դեպքում՝ փորձի պայմանների ազդեցությամբ: Հատուկ փորձերով հաջողվել է ապացույցել, որ ելանյութ դիքլորբիդն իրոք իրենից ներկայացնում է եռման կետով 2⁰-ով իրարից տարբերվող երկու իզոմերների խառնուրդ:

Ստացված նյութերի կառուցվածքն ապացուցված է նրանց օքսիդացմամբ և օքսիդացման պրոդուկտների նույնացմամբ:

Աշխատանքին կցված է ստացված տարածական իզոմեր եթերների աղյուսակը՝ եթերների հիմնական հաստատուններով: