

213. Friedrich L. Breusch und Mitat Oğuzer: Darstellung der di-, tri- und tetra-homologen Reihen der Methan-methylol-fettsäureester (XIV. Mitteil.¹⁾ über isomere und homologe Reihen)

[Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 1. Juli 1955)

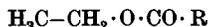
Die di-homologe Reihe der Methan-di-methylol-di-fettsäureester (1.3-Propylenglykol-di-fettsäureester), die tri-homologe Reihe der Methan-tri-methylol-tri-fettsäureester und die tetra-homologe Reihe der Methan-tetra-methylol-tetra-fettsäureester (Pentaerythrit-tetra-fettsäureester) wurden bis zur Fettsäure C₂₂ aus den entsprechenden Alkoholen mit einem Überschuß reiner Fettsäuren durch 40stdg. Erwärmen auf 180° synthetisiert. Diagramme der Schmelzpunkte und der Brechungsindices bei 70° sind beigelegt.

Wie schon in früheren Arbeiten gezeigt wurde, steigt in di-homologen²⁾ und tri-homologen Reihen¹⁾ der Schmelzpunkt, trotz der doppelten (2 mal -CH₂-) und dreifachen (3 mal -CH₂-) Molekulargewichtserhöhung, bei zwei aufeinanderfolgenden Gliedern einer Reihe nicht steiler an, als in mono-homologen Reihen. Schmelzpunktsreihen poly-homologer Reihen liegen meist höher, sind aber den Schmelzpunktsreihen der entsprechenden mono-homologen Reihen parallel. Eine ähnliche Erscheinung ist schon von den mono-, di- und tri-homologen Reihen der Glycerin-fettsäureester bekannt.

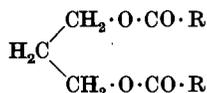
Die wahrscheinliche Erklärung liegt darin, daß das Ansteigen des Schmelzpunktes in homologen Reihen von etwa der Paraffinkettenlänge C₈ bis C₁₀ ab hauptsächlich von der Vergrößerung der Moleküle in der längsten Dimension abhängt. Da sich nach einer Arbeit von G. Weitzel und Mitarbb.³⁾ in Verbindungen mit zwei Paraffinketten von einer Kettenlänge ab C₈ die Ketten parallel lagern, ergibt die Anlagerung von drei -CH₂-Gruppen in den drei parallelen Paraffinketten der tri-homologen Reihe der Tri-alkyl-methanole¹⁾ keine größere Schmelzpunktserhöhung als die Zufügung einer -CH₂-Gruppe in mono-homologen Reihen.

In dieser Arbeit wurden folgende Reihen (soweit unbekannt) neu synthetisiert und ihre Schmelzpunktsreihen sowie ihre Brechungsindices bei 70° verglichen:

1. Methan-mono-methylol-fettsäureester (Fettsäure-äthylester)



2. Methan-di-methylol-di-fettsäureester (1.3-Propylenglykol-di-fettsäureester)

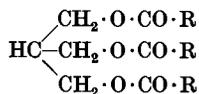


¹⁾ XIII. Mitteil.: F. L. Breusch u. F. Baykut, Chem. Ber. 88, 913 [1955].

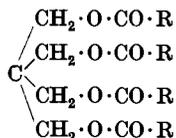
²⁾ F. L. Breusch, Chem. Ber. 87, 1055 [1954].

³⁾ G. Weitzel, A.-M. Fretzdorff u. W. Savelsberg, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 285, 230 [1950].

3. Methan-tri-methylol-tri-fettsäureester

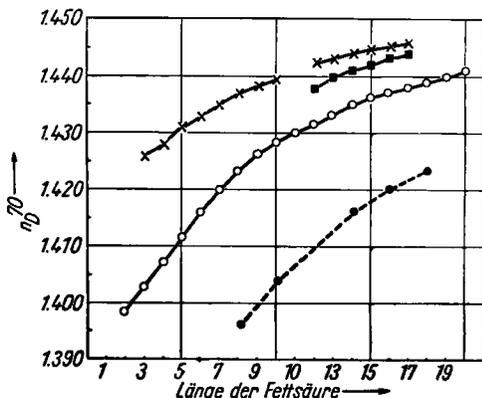
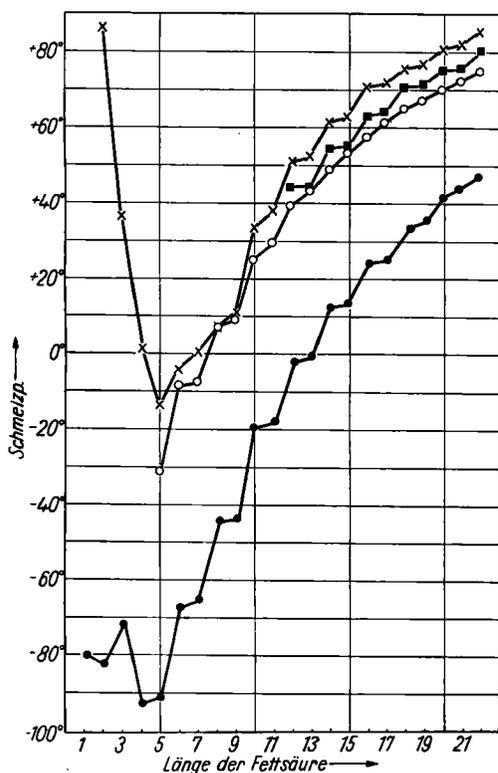


4. Methan-tetra-methylol-tetra-fettsäureester (Pentaerythrit-tetra-fettsäureester)



Da von der Reihe 1, der einfachen Fettsäure-äthylester, zwar die Schmelzpunkte⁴⁾, nicht aber die Brechungsindices bei 70° bekannt waren (abgesehen von C₁₆- und C₁₈-Fettsäureestern⁵⁾), wurden sie neu bestimmt (siehe Versuchs- teil).

Die Diagramme der Schmelzpunkte und der Brechungsindices der mono-, di-, tri- und tetra-homologen Reihen zeigen folgendes Bild:



Abbild. 1 und 2. Schmelzpunkte bzw. Brechungsindices n_D^{70} der mono-homologen Reihe der Methan-mono-methylol-mono-fettsäureester $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ (●), der di-homologen Reihe der Methan-di-methylol-di-fettsäureester $\text{CH}_2(\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R})_2$ (○), der tri-homologen Reihe der Methan-tri-methylol-tri-fettsäureester $\text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R})_3$ (■), der tetra-homologen Reihe der Methan-tetra-methylol-tetra-fettsäureester $\text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R})_4$ (x)

Die Schmelzpunkte der homologen Reihen (Abbild. 1) ordnen sich zu nahezu parallelen Linien, wenigstens bei den Fettsäuren über C₈. Trotz annähernder

⁴⁾ K. S. Markley, Fatty acids, Interscience Publ. New York 1947, S. 114.

⁵⁾ A. W. Ralston, Fatty acids and their derivatives, John Wiley, New York 1948.

Verdoppelung des Molekulargewichtes bei der dihomologen Reihe, Verdreifachung bei der tri-homologen und Vervielfachung bei der tetra-homologen Reihe steigen die Schmelzpunktsreihen nicht schneller an als bei der monohomologen Reihe der Methan-mono-methylol-fettsäureester (= Fettsäure-äthylester). Es zeigen lediglich die Gesamtreihen einen gegen die nächst niedrigere Reihe erhöhten Schmelzpunktsverlauf. Wie zu erwarten war, liegt die monohomologe Reihe am tiefsten, die di-homologe etwa 35–40° höher, die tri-homologe etwa 3–8° höher als die di-homologe; und die tetra-homologe etwa 5–10° höher als die tri-homologe Reihe.

Noch ähnlicher laufen die Kurven der Brechungsindices bei 70° (Abbild. 2). Sie zeigen die gleiche Staffelung der Reihen nach mono-, di-, tri- und tetra-homolog wie die Reihen der Schmelzpunkte.

Aus dem ähnlichen Verlauf der n_D^{20} -Kurven ist ein analoger Verlauf der Dichtekurven zu erwarten. Wir konnten diese Dichten nicht bestimmen, da wir jeweils nur einige Milligramm der reinsten Substanzen besitzen, und leider immer noch keine Methode existiert, die es mit Mikromengen erlaubt, Dichten zwischen 0.7 und 1 mit Genauigkeit zu bestimmen.

Die Infrarotspektren der Substanzen werden später ausgemessen.

Beschreibung der Versuche

Trimethylol-methan: Der in der Literatur bisher nicht beschriebene Tri-alkohol sollte durch Reduktion von Methan-tricarbonsäure-triäthylester mit LiAlH_4 dargestellt werden, so, wie wir den uns hier nicht zugänglichen Di-alkohol 1.3-Propylenglykol durch LiAlH_4 -Reduktion von Malonsäure-diäthylester in 70-proz. Ausbeute herstellten. Entgegen der guten Ausbeute beim Di-alkohol war jedoch die Ausbeute beim Tri-alkohol auch bei wiederholten variierten Ansätzen nie über 5%. Ob diese geringe Ausbeute an unserer Methode oder an sterischen Hinderungen liegt, war im Rahmen dieser Arbeit nicht zu entscheiden.

20 g des von uns hergestellten Methan-tricarbonsäure-triäthylesters vom Schmp. 29° wurden in 50 ccm absol. Äther gelöst und langsam während 2 Stdn. unter Kühlung und Rühren zu einer Suspension von 20 g Lithiumaluminiumhydrid (Fluka-Buchs) in 100 ccm absol. Äther gegeben. Jeder Tropfen reagierte heftig. Dann wurde 2 Tage unter Rückfluß gekocht. Nach nochmaliger Zugabe von 5 g LiAlH_4 wurde weitere 10 Stdn. gekocht. Dann wurden unter Motorrühren langsam 150 ccm kaltes Wasser, schließlich 200 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Nach eintägigem Stehenlassen wurde der Äther abgehoben. Der größte Teil des Reaktionsproduktes (80%) bestand aus nicht wasserlöslichen, nur ätherlöslichen Verbindungen, die mit dem Äther entfernt und nicht weiter untersucht wurden. Die wäßr. Lösung wurde zuerst auf dem Wasserbad offen, dann bei 100 Torr möglichst weit eingedampft. Der ölig-kristalline Rückstand wurde mehrfach mit 20–30 ccm Äthanol extrahiert. Die filtrierten Äthanolextrakte würden auf dem Wasserbad eingedampft, der halbkristalline Rückstand wieder mehrfach mit wenig Äthanol extrahiert. Das wurde zur Entfernung der störenden Salze mehrfach wiederholt. Das letzte Mal wurde mit wenig Propanol extrahiert, in dem die Salze noch weniger löslich sind.

Der ölige Propanolrückstand, etwa 1 g, wurde in einer Mikro-Vakuumpapparat mit kleiner Kolonne fraktioniert. Bei 158°/1.5 Torr gingen, nach farblosen Vorläufen bis 158°, 400 mg eines farblosen Öls über.

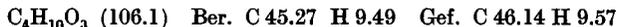
Übersicht über die neu dargestellten Methan-di-methylol-di-fettsäureester
(1.3-Propylenglykol-di-fettsäureester) $H_2C(CH_2O \cdot CO \cdot R)_2$

Name	Schmp.	Sdp.	n_D^{20}	Analysen
1.3-Propylenglykol-di-essigsäure-ester	unter -32°	210–211°/760 Torr	1.3980	$C_7H_{12}O_4$ (160.2) Ber. C 62.49 H 7.55 Gef. C 52.08 H 7.94
1.3-Propylenglykol-di-propionsäure-ester . .	unter -32°	233–234°/760 Torr	1.4030	$C_9H_{16}O_4$ (188.2) Ber. C 57.43 H 8.57 Gef. C 57.04 H 8.36
1.3-Propylenglykol-di-buttersäure-ester . . .	unter -32°	259–260°/760 Torr	1.4072	$C_{11}H_{20}O_4$ (216.3) Ber. C 61.08 H 9.32 Gef. C 61.34 H 9.63
1.3-Propylenglykol-di-pentansäure-ester . . .	-33 bis -32°	190–181°/25 Torr	1.4128	$C_{13}H_{24}O_4$ (244.3) Ber. C 63.90 H 9.90 Gef. C 64.07 H 9.93
1.3-Propylenglykol-di-hexansäure-ester . . .	-10 bis -9°	200–201°/25 Torr	1.4160	$C_{15}H_{28}O_4$ (272.4) Ber. C 66.14 H 10.36 Gef. C 66.30 H 10.58
1.3-Propylenglykol-di-heptansäure-ester . . .	-9 bis -8°	221–222°/25 Torr	1.4200	$C_{17}H_{32}O_4$ (300.4) Ber. C 67.96 H 10.73 Gef. C 68.18 H 10.75
1.3-Propylenglykol-di-octansäure-ester	6.5–7.5°	165–166°/0.3 Torr	1.4230	$C_{19}H_{36}O_4$ (328.5) Ber. C 69.47 H 11.05 Gef. C 69.77 H 11.19
1.3-Propylenglykol-di-nonansäure-ester	7.5–9°	—	1.4259	$C_{21}H_{40}O_4$ (356.5) Ber. C 70.74 H 11.34 Gef. C 70.94 H 11.24
1.3-Propylenglykol-di-decansäure-ester	24.2–25.2°	—	1.4276	$C_{23}H_{44}O_4$ (384.6) Ber. C 71.82 H 11.53 Gef. C 72.06 H 12.35
1.3-Propylenglykol-di-undecansäure-ester .	2. . . -29.9°	—	1.4300	$C_{25}H_{48}O_4$ (412.6) Ber. C 72.77 H 11.73 Gef. C 73.12 H 12.26
1.3-Propylenglykol-di-dodecansäure-ester . .	38.6–39.4° (korr.)	—	1.4314	$C_{27}H_{52}O_4$ (440.7) Ber. C 73.59 H 11.90 Gef. C 74.03 H 12.28

1.3-Propylenglykol-di-tridecansäure-ester ..	42,8–43,8° (korr.)	—	1.4332	$C_{39}H_{76}O_4$ (468,7) Ber. C 74,31 H 12,04 Gef. C 74,80 H 12,66
1.3-Propylenglykol-di-tetradecansäure-ester	48–49,2° (korr.)	—	1.4350	$C_{41}H_{80}O_4$ (496,8) Ber. C 74,94 H 12,17 Gef. C 74,86 H 12,01
1.3-Propylenglykol-di-pentadecansäure-ester	52,2–53,2° (korr.)	—	1.4361	$C_{43}H_{84}O_4$ (524,8) Ber. C 75,52 H 12,29 Gef. C 75,66 H 12,45
1.3-Propylenglykol-di-hexadecansäure-ester	56,6–57,6° ⁶⁾ (korr.)	—	1.4372	$C_{45}H_{88}O_4$ (552,9) Ber. C 76,03 H 12,39 Gef. C 76,16 H 12,52
1.3-Propylenglykol-di-heptadecansäure-ester	60,2–61,2° (korr.)	—	1.4380	$C_{47}H_{92}O_4$ (580,9) Ber. C 76,49 H 12,49 Gef. C 76,36 H 12,56
1.3-Propylenglykol-di-octadecansäure-ester	63,8–64,8° (korr.) ⁶⁾	—	1.4388	$C_{49}H_{96}O_4$ (609,0) Ber. C 76,91 H 12,58 Gef. C 77,14 H 13,13
1.3-Propylenglykol-di-nonadecansäure-ester	66,8–67,7° (korr.)	—	1.4398	$C_{51}H_{100}O_4$ (637,0) Ber. C 77,29 H 12,66 Gef. C 77,52 H 12,95
1.3-Propylenglykol-di-eikosansäure-ester ..	69,5–70,2° (korr.)	—	1.4409	$C_{53}H_{104}O_4$ (665,1) Ber. C 77,66 H 12,73 Gef. C 77,25 H 12,67
1.3-Propylenglykol-di-heneikosansäure-ester	71,8–72,8° (korr.)	—	—	$C_{55}H_{108}O_4$ (693,1) Ber. C 77,97 H 12,80 Gef. C 78,27 H 12,99
1.3-Propylenglykol-di-docosansäure-ester ..	74–76° (korr.)	—	—	$C_{57}H_{112}O_4$ (721,2) Ber. C 78,27 H 12,86 Gef. C 78,44 H 13,07

⁶⁾ G. Howe, Trans. Roy. Soc. Canada [3] 12, Sect. III, 13 [1918].

Das Trimethylol-methan kristallisierte im Eisschrank über Diphosphorpentoxyd zu einer wachsartigen Substanz vom Schmp. 59–62°. Der Schmelzpunkt der reinsten Substanz dürfte um einige Grade höher liegen. Versuche, sie umzukristallisieren, gelangen nicht, da die Substanz immer ölig herauskam. Auf weitere Reinigungsversuche wurde wegen zu geringer Substanzmenge verzichtet. Die Verbindung ist hygroskopisch, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. Sie ist praktisch unlöslich in Äther und Petroläther.



Darstellung der Ester: Für die Darstellung der Ester wurden je 304 mg (4 mMol) 1.3-Propylenglykol, 44 mg (0.4 mMol) Trimethylol-methan, 136 mg (1 mMol) Pentaerythrit mit der doppelten berechneten Menge reiner Fettsäure 40 Stdn. in eingehängten Reagensgläsern in einem Ölbad mit automatischer Temperaturregulierung auf 180° erhitzt. Bei Säuren mit niedrigerem Siedepunkt als 180° wurde 80 Stdn. bis kurz unter den Siedepunkt erhitzt.

Bei allen Estern bis zur Fettsäurelänge C_{15} wurde der braune Rückstand in Äther aufgenommen, die äther. Lösung mehrfach mit wäbr. 1-proz. Natronlauge gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft.

Der Rückstand wurde bei den Di-alkohol-estern bis Fettsäure C_9 , bei den Pentaerythrit-estern bis Fettsäure C_8 in einer Mikroapparatur i. Vak. fraktioniert. Dann wurden die Fraktionen teils bei -10° , teils bei -23° aus Aceton und anderen Lösungsmitteln umkristallisiert. Die Ester der Tri-alkohol-Reihe wurden wegen der zu geringen zur Verfügung stehenden Mengen nur kristallisiert. Höhere Homologe lassen sich auch i. Hochvak. nicht mehr unzersetzt destillieren. Sie wurden (von Säuren C_9 bis C_{15}) direkt aus Aceton, Essigester und Petroläther (60°) je nach Bedarf bei Zimmertemperatur bis -23° umkristallisiert.

Zur Reinigung der noch höheren Homologen von Säure C_{16} ab aufwärts lassen sich die überschüssigen Fettsäuren aus der äther. Lösung nicht mehr durch wäßrige Natronlauge herausholen, da die höheren Seifen durch ihre Emulsionsbildung die saubere Trennung der Äther- und Wasserschicht erschweren.

Bei diesen Estern wurde das Rohprodukt jeweils mit 25–100 ccm Methanol gekocht. Die freien Fettsäuren sind weitgehend löslich, die Ester des Tri- und Tetra-alkohols dagegen nicht. Sie setzen sich nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur pulvrig-kristallin ab. Man dekantiert die Lösung, verwirft sie und behandelt den krist. Bodenrückstand noch zwei- bis fünfmal mit kochendem Methanol. Dann wird der unlösliche Rückstand, praktisch frei von Fettsäuren, aus Aceton, Petroläther und Äthylacetat bis zur Schmelzpunktkonstanz umkristallisiert.

Nach einigen Vorversuchen wurde bewußt auf die für Esterifizierungen in der Patentliteratur als Katalysatoren empfohlenen Benzolsulfochloride und ähnliches verzichtet.

Unsere Ausbeuten belaufen sich dadurch zwar nur auf 40 bis 70% gegenüber 70 bis 90% der Literatur, aber unsere Substanzen waren so viel leichter schmelzpunktsrein zu bekommen. In Gegenwart von wasserabspaltenden Säurekatalysatoren bilden sich leichter durch Entstehen von Ätherbindungen Poly-alkohole, die ebenfalls Ester bilden, deren Abtrennung schwierig ist.

Brechungsindices einiger Fettsäure-äthylester (Methan-mono-methylol-fettsäureester):

Äthylester der	Buttersäure	Caprylsäure	Caprinsäure	Myristinsäure
n_D^{20}	1.3648	1.3960	1.4040	1.4160

Übersicht über die neu dargestellten Methan-tri-methylol-tri-fettsäure-
 ester $\text{HC}(\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R})_3$

Name	Schmp.	n_D^{20}	Analysen
Methan-tri-methylol-tridodecan- säure-ester	43.5–44.5° (korr.)	1.4380	$\text{C}_{40}\text{H}_{76}\text{O}_6$ (653.0) Ber. C 73.57 H 11.73 Gef. C 73.80 H 11.96
Methan-tri-methylol-tri-tridecan- säure-ester	43.8–44.8° (korr.)	1.4400	$\text{C}_{43}\text{H}_{82}\text{O}_6$ (695.1) Ber. C 74.32 H 11.89 Gef. C 74.61 H 12.74
Methan-tri-methylol-tri-tetradecan- säure-ester	54.1–55.1° (korr.)	1.4410	$\text{C}_{46}\text{H}_{88}\text{O}_6$ (737.2) Ber. C 74.96 H 12.03 Gef. C 74.99 H 12.17
Methan-tri-methylol-tri-penta- decansäure-ester	54–55.6° (korr.)	1.4424	$\text{C}_{49}\text{H}_{94}\text{O}_6$ (779.2) Ber. C 75.52 H 12.19 Gef. C 75.74 H 12.70
Methan-tri-methylol-tri-hexadecan- säure-ester	61.8–63.8° (korr.)	1.4436	$\text{C}_{52}\text{H}_{100}\text{O}_6$ (821.3) Ber. C 76.04 H 12.27 Gef. C 76.10 H 12.61
Methan-tri-methylol-tri-hepta- decansäure-ester	62–64° (korr.)	1.4446	$\text{C}_{55}\text{H}_{106}\text{O}_6$ (863.4) Ber. C 76.51 H 12.46 Gef. C 76.23 H 12.29
Methan-tri-methylol-tri-octadecan- säure-ester	70–71° (korr.)	—	$\text{C}_{58}\text{H}_{112}\text{O}_6$ (905.5) Ber. C 76.92 H 12.47 Gef. C 77.67 H 13.06
Methan-tri-methylol-tri-nona- decansäure-ester	70.5–71.5° (korr.)	—	$\text{C}_{61}\text{H}_{118}\text{O}_6$ (947.5) Ber. C 77.32 H 12.55 Gef. C 77.26 H 12.29
Methan-tri-methylol-tri-eikosan- säure-ester	74.6–75.8° (korr.)	—	$\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_6$ (989.6) Ber. C 77.67 H 12.63 Gef. C 77.19 H 12.72
Methan-tri-methylol-tri-heneiko- sansäure-ester	74.5–76° (korr.)	—	$\text{C}_{67}\text{H}_{130}\text{O}_6$ (1031.7) Ber. C 77.99 H 12.70 Gef. C 77.77 H 13.00
Methan-tri-methylol-tri-dokosan- säure-ester	80.2–81.2° (korr.)	—	$\text{C}_{70}\text{H}_{136}\text{O}_6$ (1073.8) Ber. C 78.28 H 12.79 Gef. C 78.12 H 13.22

Niedrigere Homologe dieser Reihe konnten wir nicht darstellen, da sie nur durch Hochvakuumdestillation hätten gereinigt werden können. Dazu standen uns nicht genug von dem schwierig darzustellenden Trimethylol-methan zur Verfügung, so daß wir uns auf die Homologen beschränken mußten, die bei Zimmertemperatur fest waren und sich in kleinsten Mengen noch im Eisschrank umkristallisieren ließen.

Übersicht über die neu dargestellten Methan-tetra-methylol-tetra-fettsäureester (Pentaerythrit-tetra-fettsäureester) $C(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot R)_4$

Name	Schmp.	Scdp.	n_D^{25}	Analysen
Pentaerythrit-tetra-essigsäure-ester	84–86° (Lit.) 84°)	—		
Pentaerythrit-tetra-propionsäure-ester	35.5–36.5°	—	1.4280	$C_{17}H_{32}O_8$ (360.4) Ber. C 56.53 H 7.83 Gef. C 56.06 H 7.36
Pentaerythrit-tetra-buttersäure-ester	–1 bis +1°	205–208°/9 Torr	1.4280	$C_{21}H_{40}O_8$ (416.5) Ber. C 60.56 H 8.71 Gef. C 60.31 H 9.31
Pentaerythrit-tetra-pentansäure-ester	–15 bis –13.5°	244°/4 Torr	1.4310	$C_{25}H_{44}O_8$ (472.6) Ber. C 63.35 H 9.38 Gef. C 64.06 H 9.42
Pentaerythrit-tetra-hexansäure-ester	–6 bis –4.5°	201°/0.1 Torr	1.4325	$C_{29}H_{48}O_8$ (528.7) Ber. C 65.88 H 9.91 Gef. C 65.59 H 9.90
Pentaerythrit-tetra-heptansäure-ester	–1.5 bis –0.5°	221°/0.1 Torr	1.4350	$C_{33}H_{56}O_8$ (584.8) Ber. C 67.77 H 10.34 Gef. C 68.04 H 10.36
Pentaerythrit-tetra-octansäure-ester	6–7°	243°/0.1 Torr	1.4370	$C_{37}H_{60}O_8$ (640.9) Ber. C 69.34 H 10.10 Gef. C 69.04 H 11.07
Pentaerythrit-tetra-nonansäure-ester	9.5–11.5°	—	1.4382	$C_{41}H_{76}O_8$ (697.0) Ber. C 70.64 H 11.09 Gef. C 70.31 H 10.73
Pentaerythrit-tetra-decansäure-ester	33.5–34.5°	—	1.4395	$C_{45}H_{84}O_8$ (753.1) Ber. C 71.93 H 11.34 Gef. C 71.97 H 11.75
Pentaerythrit-tetra-undecansäure-ester ...	36.2–37.4° (korr.)	—	1.4420	$C_{49}H_{96}O_8$ (809.2) Ber. C 72.72 H 11.46 Gef. C 72.42 H 11.36
Pentaerythrit-tetra-dodecansäure-ester	50.8–51.8° (korr.)	—	1.4420	$C_{53}H_{108}O_8$ (865.3) Ber. C 73.56 H 11.55 Gef. C 73.55 H 11.72

Pentaerythrit-tetra-tridecansäure-ester	52-52,8° (korr.)	—	1.4430	C ₅₇ H ₁₀₈ O ₈ (921.4) Ber. C 74.29 H 11.97 Gef. C 74.81 H 12.13
Pentaerythrit-tetra-tetradecansäure-ester . .	61-62° (korr.)	—	1.4439	C ₆₁ H ₁₁₈ O ₈ (977.5) Ber. C 74.95 H 11.97 Gef. C 74.85 H 11.87
Pentaerythrit-tetra-pentadecansäure-ester .	62,2-63,2° (korr.)	—	1.4446	C ₆₅ H ₁₂₈ O ₈ (1033.6) Ber. C 75.53 H 12.09 Gef. C 75.28 H 12.03
Pentaerythrit-tetra-hexadecansäure-ester . .	69,4-70,1° ⁸⁾ (korr.)	—	1.4452	C ₆₉ H ₁₃₈ O ₈ (1089.7) Ber. C 76.06 H 12.21 Gef. C 75.68 H 11.99
Pentaerythrit-tetra-heptadecansäure-ester .	70,8-71,4° (korr.)	—	1.4460	C ₇₃ H ₁₄₈ O ₈ (1145.8) Ber. C 76.51 H 12.32 Gef. C 76.67 H 12.49
Pentaerythrit-tetra-octadecansäure-ester . .	75,9-76,7° ⁸⁾ (korr.)	—	—	C ₇₇ H ₁₅₈ O ₈ (1201.9) Ber. C 76.95 H 12.49 Gef. C 76.77 H 12.32
Pentaerythrit-tetra-nonadecansäure-ester .	76,5-77,5° (korr.)	—	—	C ₈₁ H ₁₆₈ O ₈ (1258.0) Ber. C 77.33 H 12.50 Gef. C 77.68 H 12.38
Pentaerythrit-tetra-eikonsäure-ester	80,5-81,5° (korr.)	—	—	C ₈₅ H ₁₇₈ O ₈ (1314.1) Ber. C 77.70 H 12.58 Gef. C 77.93 H 12.38
Pentaerythrit-tetra-heneikonsäure-ester .	80,5-82° (korr.)	—	—	C ₈₉ H ₁₈₈ O ₈ (1370.3) Ber. C 78.02 H 12.62 Gef. C 77.67 H 12.53
Pentaerythrit-tetra-dokosansäure-ester	84,8-86,2° (korr.)	—	—	C ₉₃ H ₁₉₈ O ₈ (1426.4) Ber. C 78.31 H 12.72 Gef. C 78.39 H 12.78

⁷⁾ B. Tollens u. P. Wiegand, Liebigs Ann. Chem. 265, 327 [1891].

⁸⁾ P. Savary, Ann. Facult. Sci. Marseille 20, 39 [1950]; weder im Referat C. 1951 II, 2052, noch in C. A. 46, 9868 [1952], sind Schmelzpunkte angegeben.

Die Mikroanalysen wurden von Frl. Dr. L. Loewe, Istanbul, ausgeführt.