

## Über die sauer katalysierte Acylierung von Phenolen<sup>1)</sup>

Franz Effenberger\* und Herbert Klenk<sup>2)</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,  
D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

Eingegangen am 21. September 1973

Phenylester (2, 3) werden unter milden Bedingungen (inerte Lösungsmittel, Raumtemperatur) aus Phenolen (1) und Carbonsäurechloriden in Gegenwart katalytischer Mengen Trifluormethansulfonsäure in sehr guten Ausbeuten erhalten. Ein Zusatz von Hilfsbasen, z. B. Pyridin, ist nicht erforderlich. Auch oxidationsempfindliche Phenole lassen sich glatt verestern. Aus der Beeinflussung der Produktbildung durch Substituenten im Phenol und Säurechlorid wird eine Protonenkatalyse abgeleitet.

### Acid Catalysed Acylation of Phenols<sup>1)</sup>

From phenols (1) and acyl chlorides, phenolic esters (2, 3) are formed under mild conditions (inert solvents, room temperature) in the presence of catalytic amounts of trifluoromethanesulfonic acid. The reaction does not require an auxiliary base, e.g. pyridine. This esterification is successful also for phenols which are sensitive to oxygen. The effect of substituents in both phenol and acyl chloride on product formation can be rationalized in terms of proton catalysis.

Vor kurzem haben wir über Trifluormethansulfonsäure-carbonsäureanhydride berichtet, die reaktiver sind als alle bislang bekannten Acylierungsmittel, und die selbst wenig reaktive Aromaten, wie z. B. Benzol, ohne Zusatz von Friedel-Crafts-Katalysatoren unter Freisetzung von Trifluormethansulfonsäure zu acylieren vermögen<sup>3)</sup>. Weiterhin haben wir gefunden, daß die Acylierung von Aromaten mit Carbonsäurechloriden bzw. -anhydriden und katalytischen Mengen Trifluormethansulfonsäure in guten Ausbeuten aromatische Ketone ergibt, wobei die intermediäre Bildung von Trifluormethansulfonsäure-carbonsäureanhydriden angenommen wird<sup>4)</sup>.

Da der Kernacylierung von Phenolen, die in der Regel durch Einwirkung mindestens molarer Mengen Friedel-Crafts-Katalysatoren auf Phenylester durchgeführt wird<sup>5)</sup>, große praktische Bedeutung zukommt, haben wir untersucht, ob auch die Fries-Umlagerung mit katalytischen Mengen Trifluormethansulfonsäure möglich ist.

<sup>1)</sup> Zur elektrophilen Aromatensubstitution, 7. Mittel., 6. Mittel.: P. Menzel und F. Effenberger, *Angew. Chem.* **84**, 954 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 922 (1972).

<sup>2)</sup> H. Klenk, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart 1972.

<sup>3)</sup> F. Effenberger und G. Eppe, *Angew. Chem.* **84**, 294 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 299 (1972).

<sup>4)</sup> F. Effenberger und G. Eppe, *Angew. Chem.* **84**, 295 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 300 (1972).

<sup>5)</sup> G. A. Olah, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol. III, S. 499–533, Interscience Publishers J. Wiley and Sons, Inc. New York-London-Sydney 1964.

Als ambifunktionelle Nucleophile<sup>6)</sup> können Phenole mit Acylierungsmitteln sowohl am Sauerstoff zu Phenylestern als auch am aromatischen Ring zu Hydroxyketonen reagieren.

Zur ausschließlichen Darstellung der Phenylester wird das zu acylierende Phenol üblicherweise im alkalischen Medium — wäßriges Natriumhydroxid<sup>7)</sup> oder Pyridin<sup>8)</sup> — mit dem Säurechlorid umgesetzt. Beim Arbeiten im wäßrig alkalischen System ist häufig die leichte Oxidierbarkeit der Phenole sowie die Verseifung der gebildeten Ester von Nachteil; die Acylierung in Gegenwart von Pyridin stellt demgegenüber einen deutlichen Fortschritt dar.

Eine leichte und nahezu vollständige Acylierung von Phenolen gelingt auch unter Zusatz von Magnesium-Spänen zum Reaktionsgemisch, wobei die Darstellung der in Äther schwerlöslichen oder unlöslichen Ester durch deren Trennung von zurückbleibendem Magnesium erschwert wird<sup>9)</sup>.

Über die Darstellung von Phenylestern in Gegenwart von Säuren bzw. Friedel-Crafts-Katalysatoren berichteten erstmals *Nencki* und *Stoeber*<sup>10)</sup>. Sie erhielten bei Raumtemperatur in Schwefelkohlenstoff aus Phenol und Acetylchlorid unter Zugabe molarer Mengen Eisen-trichlorid neben *p*-Hydroxyacetophenon auch Phenylacetat, mit Benzoylchlorid nur Phenylbenzoat. Kresole reagieren unter diesen Bedingungen mit Acetylchlorid ausschließlich zu den Ketonen, ebenso *o*- und *p*-Chlorphenol mit Acetyl- und Benzoylchlorid.

Die Friedel-Crafts-Acylierung von Phenolen und  $\beta$ -Naphthol mit molaren Mengen Zinn-tetrachlorid als Katalysator sowie die Acetylierung von  $\beta$ -Naphthol in Nitromethan mit überschüssiger Salzsäure als Katalysator untersuchte *Satchell*<sup>11)</sup>.

Auch in Gegenwart katalytischer Mengen Metallhalogenide bilden sich Phenylester aus Phenolen und Carbonsäurehalogeniden. Die katalytische Wirkung nimmt dabei in der Reihenfolge



ab<sup>12)</sup>.

Präparativ brauchbar ist lediglich die Veresterung mit Zinntetrachlorid als Katalysator, die in einigen Fällen quantitative Ausbeuten an Estern ergibt<sup>12)</sup>.

Eine durch Mineralsäuren katalysierte Veresterung von Phenolen gelingt nur in besonderen Fällen, so z. B. ausgehend von Naphtholen<sup>11b,13)</sup> oder bei Verwendung von Borsäure/Schwefelsäure-Gemischen<sup>14)</sup>.

Faßt man die bisherigen Ergebnisse der mit Lewis-Säuren katalysierten Phenol-Acylierungen zusammen, so werden nur bei Verwendung von Zinntetrachlorid ausschließlich Phenylester gebildet; mit anderen Friedel-Crafts-Katalysatoren erfolgen *O*- und *C*-Acylierung nebeneinander, zudem sind meist molare Mengen des Katalysators erforderlich. Abgesehen von der Veresterung der Naphthole<sup>11b,12)</sup> sowie der mit Borsäure/Schwefelsäure katalysierten Acylierung der Phenole<sup>14)</sup> finden sich keine weiteren Hinweise auf eine Protonenkatalyse bei der Herstellung von Phenylestern.

<sup>6)</sup> *R. Gompper*, *Angew. Chem.* **76**, 412 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 560 (1964).

<sup>7)</sup> *E. Baumann*, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **19**, 3218 (1886).

<sup>8)</sup> *A. Einhorn* und *F. Holland*, *Liebigs Ann. Chem.* **301**, 95 (1898).

<sup>9)</sup> *A. Spassow*, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **75**, 779 (1942).

<sup>10)</sup> *M. Nencki* und *E. Stoeber*, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **30**, 1769 (1897).

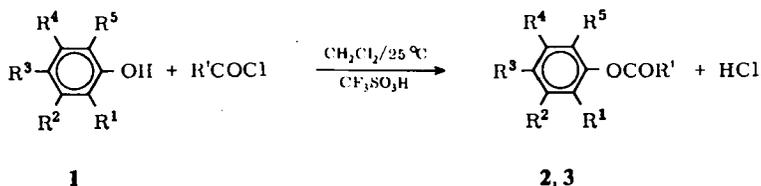
<sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> *D. P. N. Satchell*, *J. Chem. Soc.* **1961**, 5404. — <sup>11b)</sup> **1963**, 558.

<sup>12)</sup> *H. Reihlen* (Erf. *H. Reihlen*) *Dtsch. Reichs-Pat.* 463518 (18. 12. 1924) [*C.* **1929**, 2235].

<sup>13)</sup> *R. Stoughton*, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 202 (1935).

<sup>14)</sup> *W. W. Lawrence, jr.*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3453.

Wir haben nun – anknüpfend an die oben erwähnten Arbeiten<sup>3,4)</sup> – die Umsetzung von Phenolen mit Carbonsäurechloriden unter Zusatz katalytischer Mengen Trifluormethansulfonsäure untersucht. Verschiedene Phenole **1** wurden in wenig absol. Methylchlorid in Gegenwart von 2 Mol-% Trifluormethansulfonsäure bei 25°C mit Acetyl- oder Benzoylchlorid bis zur Beendigung der sofort einsetzenden Chlorwasserstoff-Entwicklung umgesetzt. Dabei erhielten wir nur die Phenylester **2** bzw. **3** in hervorragenden Ausbeuten (Tab. 1). Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen war demnach ausschließlich *O*-Acylierung erfolgt.



Tab. 1. Phenylacetate (**2**) und -benzoate (**3**) aus Phenolen und Carbonsäurechloriden in Gegenwart von Trifluormethansulfonsäure

Eingesetzte Phenole	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Erhaltene Ester	
						R' = CH <sub>3</sub> Ausb. (%)	R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Ausb. (%)
<b>1a</b>	H	H	H	H	H	<b>2a</b> 85	<b>3a</b> 92
<b>b</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	— —	<b>3b</b> 90
<b>c</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	— —	<b>3c</b> 93
<b>d</b>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	<b>2d</b> 72	<b>3d</b> 90
<b>e</b>	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	<b>2e</b> 75	<b>3e</b> 82
<b>f</b>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	<b>2f</b> 86	<b>3f</b> 82
<b>g</b>	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	<b>2g</b> 75	<b>3g</b> 54
<b>h</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	<b>2h</b> 87	<b>3h</b> 92
<b>i</b>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	<b>2i</b> 85	<b>3i</b> 86
<b>k</b>	—[CH=CH] <sub>2</sub> —	H	H	H	H	<b>2k</b> 83	<b>3k</b> 82
<b>l</b>	H	—[CH=CH] <sub>2</sub> —	H	H	H	<b>2l</b> 90	<b>3l</b> 82
<b>m</b>	OH OCOR'	H H	H H	H H	H H	<b>2m</b> 95	<b>3m</b> 84
<b>n</b>	H H	OH OCOR'	H H	H H	H H	<b>2n</b> 60	<b>3n</b> 95
<b>o</b>	H H	H H	OH OCOR'	H H	H H	<b>2o</b> 96	<b>3o</b> 100
<b>p</b>	OH OCOR'	H H	H H	H H	OH OCOR'	<b>2p</b> 73	<b>3p</b> 100
<b>q</b>	H H	OH OCOR'	H H	OH OCOR'	H H	<b>2q</b> 83	<b>3q</b> 100

Im Gegensatz zur Reaktion in Gegenwart tertiärer Amine<sup>15)</sup> zeigt die mit Trifluormethansulfonsäure katalysierte Veresterung keine merkliche Abhängigkeit von den

<sup>15)</sup> S. V. Vinogradova, V. A. Vasnen, V. V. Korshak, A. V. Vasil'ev und Yu. I. Perfilov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1970 (9), 2138 [C. A. 74, 41735q (1971)]; V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, A. I. Tarasov, V. A. Vasnev und L. V. Morgunova (USSR), Tr. Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst. 1972, Nr. 70, 84-6 [C. A. 78, 135272w (1973)].

Substituenten im Phenol. So werden bei der Acetylierung von *p*-Methoxyphenol (**1f**) und *p*-Nitrophenol (**1i**) unter gleichen Reaktionsbedingungen vergleichbare Esterausbeuten erhalten. Bei den Polyphenolen **1m–q** erhielten wir stets Mehrfachacylierung (Tab. 1). Dagegen ist eine deutliche Abhängigkeit in den Ausbeuten von der Struktur des Carbonsäurechlorids festzustellen. Die Acylierung von Phenol mit Acetyl- und Benzoylchlorid unter vergleichbaren Bedingungen (0°C, 45 min) ergibt eine ca. viermal so große Ausbeute an Phenylacetat (**2a**) als an Phenylbenzoat (**3a**) (s. exp. Teil).

Um zu einer Abschätzung der Anwendungsbreite der beschriebenen Veresterungsmethode zu kommen, haben wir anstelle der Trifluormethansulfonsäure unter vergleichbaren Bedingungen die Katalysatorwirkung anderer Broensted- und Lewis-Säuren bei der Acylierung von Phenol (**1a**) untersucht (Tab. 2).

Tab. 2. Vergleichende Benzoylierung von Phenol (**1a**) in wasserfreiem Methylenchlorid mit verschiedenen Katalysatoren (ca. 1 Mol-%)

a) nach 30 min Erhitzen auf 60°C Badtemperatur  
b) nach 45 min bei 0°C

Katalysator	Ausbeuten an Phenylbenzoat ( <b>3a</b> ) (%)	
	nach a)	nach b)
Zinntetrachlorid	85	60
Trifluormethansulfonsäure	85	17.5
Eisentrichlorid	71	—
Perchlorsäure 70proz.	58	1
Bromwasserstoff 48proz.	14	—
Fluorsulfonsäure 100proz.	12	—
Chlorwasserstoff, gasf. (eingeleitet bis zur Sättigung)	9	—
Schwefelsäure konz.	8.5	—
Phosphorsäure 85proz.	2.5	—
ohne	1	—

Die vergleichende Benzoylierung von **1a** spricht für eine direkte Abhängigkeit der Veresterungsgeschwindigkeit bzw. Esterausbeute von der Säurestärke des Katalysators. Mit zunehmender Säurestärke<sup>16)</sup> nimmt die Ausbeute an Phenylester zu.

Bei der sauer katalysierten Benzoylierung von *p*-Xylol (*C*-Acylierung) zeigt dagegen die Trifluormethansulfonsäure eine überragende Katalysatorwirkung im Vergleich zu den anderen eingesetzten Broensted-Säuren<sup>4)</sup>. Diese Befunde wurden als Stütze für die Annahme intermediär entstehender gemischter Anhydride gewertet<sup>4)</sup>.

Die Veresterung von Phenolen kann prinzipiell durch Erhöhung der Nucleophilie der Phenole oder durch Steigerung der Elektrophilie der Carbonsäurederivate begünstigt werden.

<sup>16)</sup> Th. Gramstad, Tidsskr. Kjemii, Bergv. Metallurgi **19**, 62 (1959) [C. A. **54**, 12739 (1960)]; I. M. Kolthoff und A. Willmann, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1007 (1934).



1) Die Umsetzungen lassen sich unter milden Bedingungen in einem inerten Lösungsmittel durchführen.

2) Die Aufarbeitung ist einfach und schonend. Es besteht weder die Gefahr der Oxidation von Phenolat-Anionen, noch die Gefahr der Verseifung der gebildeten Ester.

3) Der Zusatz einer Hilfsbase, z. B. Pyridin, ist entbehrlich. Der bei der Reaktion freiwerdende Chlorwasserstoff entweicht sofort aus dem Reaktionsgemisch und begünstigt dadurch die Gleichgewichtsverschiebung zum Ester.

4) Die Ausbeuten sind in der Regel hervorragend (Tab. 3) und werden nur noch bei Verwendung von Zinntetrachlorid als Katalysator erreicht.

5) Polyphenole lassen sich glatt mehrfach acylieren.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* gilt unser Dank für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

*Allgemeines zur Trifluormethansulfonsäure (TFMS)-katalysierten Umsetzung von Phenolen mit Säurechloriden:* Zur Lösung oder Aufschlämmung des Phenols in wenig wasserfreiem Methylchlorid und katalytischen Mengen TFMS (ca. 2 Mol-%) läßt man unter Rühren bei Raumtemp. das ebenfalls in wasserfreiem Methylchlorid gelöste Säurechlorid tropfen, wobei heftige Chlorwasserstoff-Entwicklung erfolgt. Anschließend rührt man noch einige Stunden — z. Teil unter Erwärmen — bis zur Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung, wäscht die Methylchloridlösung mit Wasser, dann zweimal mit wäbr. verd. Kaliumcarbonatlösung und nochmals mit Wasser, trocknet über Calciumchlorid, filtriert, entfernt am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel, trocknet den ausgefallenen kristallinen Niederschlag i. Vak. oder destilliert die Flüssigkeit i. Vak. (Tab. 3).

*Vergleichende Acetylierung von p-Methoxyphenol (1f) und p-Nitrophenol (1i) in Gegenwart von TFMS:* Das Acetylchlorid wurde innerhalb 10 min zugetropft, nach 20 min Rühren bei Raumtemp. wurde aufgearbeitet.

1	g	mmol	Eingesetzt		CH <sub>3</sub> COCl			2	g	%	Ausbeute		
			in ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	TFMS ml	g	mmol	in ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>				Schmp.	Lit.	
1f	3.89	31	25	0.03	2.46	31	5	2f	4.5	86	32.4°C	31–32°C <sup>23)</sup>	
1i	3.48	25	25	0.03	1.91	24	5	2i	3.5	78	78.8°C	81–82°C <sup>20)</sup>	

*Vergleichende Acylierung von Phenol (1a) mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid in Gegenwart von TFMS bei 0°C:* Das Säurechlorid wurde innerhalb 15 min bei 0°C zugetropft, nach 30 min Rühren bei 0°C wurde aufgearbeitet.

g	1a	mmol	Eingesetzt		RCOCl			g	%	Ausbeute Schmp. [Sdp/Torr]	Lit.
			in ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	TFMS ml	g	mmol	in ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>				
1.88	20	20	0.2	1.59	20 <sup>a)</sup>	5	2a	2.1	77	[76°C/10]	[75–76°C/8] <sup>17)</sup>
0.94	10	20	0.1	0.76	10 <sup>a)</sup>	5	2a	0.96	71	[76°C/10]	
0.94	10	20	0.1	1.40	10 <sup>b)</sup>	5	3a	0.35	17	70°C	70°C <sup>18)</sup>

<sup>a)</sup> R = CH<sub>3</sub>

<sup>b)</sup> R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

*Vergleichende Benzoylierung von Phenol (1a) in Gegenwart verschiedener Katalysatoren:* Zu der Lösung von 0.94 g (10 mmol) 1a in 20 ml wasserfreiem Methylchlorid gibt man bei Raumtemp. auf einmal 1 Mol-% Katalysator und 1.40 g (10 mmol) Benzoylchlorid in 5 ml wasserfreiem Methylchlorid und arbeitet auf (Tab. 2).

Tab. 3. Trifluormethansulfonsäure(TFMS)-katalysierte Darstellung von Arylacetaten (2) und Arylbenzoaten (3) aus Phenolen (1) und Acetyl- (A) bzw. Benzoylchlorid (B)

1	g	mmol	in ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Säurechlorid g	mmol	in ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	TFMS ml	Reaktions- zeit h	Reaktions- temp.	Ausb. g	%	Reaktions- produkt	Schmp. [Sdp./Torr]	Lit.
1a	5.37	57	50	4.48	56.5	10	0.05	2	25°C	6.6	85	Phenylacetat (2a)	176°C/10	[75–76°C/8] <sup>17)</sup>
1a	2.94	21	25	1.97	21	5	0.05	2	25°C	3.8	92	Phenylbenzoat (3a)	70°C	70°C <sup>18)</sup>
1b	10.8	100	50	15.0	107	20	0.1	6	60°C	19.0	90	m-Tolylbenzoat (3b)	52°C	55–56°C <sup>18)</sup>
1c	4.88	40	25	6.0	40.1	10	0.05	2	25°C	8.4	93	3,5-Xylylbenzoat (3c)	23°C	24°C <sup>19)</sup>
1d	2.48	20	25	2.79	19.9	5	0.02	5	60°C	4.1	90	(2-Methoxy- phenyl)benzoat (3d)	58.2°C	58°C <sup>18)</sup>
1d	3.1	25	25	1.95	24.6	5	0.04	3	60°C	3.0	72	(2-Methoxy- phenyl)acetat (2d)	[114–115°C/9]	[134–135°C/18] <sup>20)</sup>
1e	5.72	46	25	3.61	45.6	5	0.05	2	60°C	5.7	75	(3-Methoxy- phenyl)acetat (2e)	[116–118°C/9]	254–256°C <sup>21)</sup>
1e	3.4	27.4	25	3.76	26.9	5	0.03	5	60°C	5.6	82	(3-Methoxy- phenyl)benzoat (3e)	36.3°C	34°C <sup>22)</sup>
1f	3.89	31.4	25	2.46	31	5	0.03	1/2	25°C	4.5	86	(4-Methoxy- phenyl)benzoat (2f)	32.4°C	31–32°C <sup>23)</sup>
1f	2.26	18.25	25	2.55	18.2	5	0.02	6	60°C	3.8	82	(4-Methoxy- phenyl)benzoat (3f)	87.3°C	87°C <sup>24)</sup>
1g	2.5	18	25	1.42	17.8	5	0.02	3	60°C	2.4	75	(2-Nitrophenyl)- acetat (2g)	41°C	40–41°C <sup>20)</sup>
1g	2.64	19	25	2.66	19	5	0.03	2	60°C	2.5	54	(2-Nitrophenyl)- benzoat (3g)	55.8°C	58°C <sup>25)</sup>
1h	4.66	32.5	25	2.62	33	5	0.03	2	25°C	5.2	87	(3-Nitrophenyl)- acetat (2h)	55.2°C	55–56°C <sup>20)</sup>
1h	2.67	19.2	25	2.69	19.2	5	0.02	1	25°C	4.2	92	(3-Nitrophenyl)- benzoat (3h)	94.6°C	95°C <sup>26)</sup>
1i	2.42	17.4	25	1.36	17.2	5	0.02	1	25°C	3.2	85	(4-Nitrophenyl)- acetat (2i)	79.5°C	81–82°C <sup>20)</sup>
1i	3.2	21.8	25	3.22	21.8	5	0.03	2	25°C	4.8	86	(4-Nitrophenyl)- benzoat (3i)	140.6°C	142.5°C <sup>27)</sup>
1k	3.83	26.2	25	2.09	26.3	5	0.03	2	25°C	4.1	83	1-Naphthyl- acetat (2k)	43°C	49°C <sup>20)</sup>
1k	2.88	19.8	25	2.8	20	5	0.02	2	60°C	4.5	82	1-Naphthyl- benzoat (3k)	55.5°C	[56°C] <sup>18)</sup>
1l	5.49	37.6	25	2.99	37.6	5	0.05	2	25°C	6.3	90	2-Naphthyl- acetat (2l)	68.1°C	[70°C] <sup>20)</sup>
1l	2.88	19.8	25	2.8	20	5	0.02	2	60°C	4.5	82	2-Naphthyl- benzoat (3l)	106°C	107°C <sup>18)</sup>

Tab. 3 (Fortsetzung)

I	g	mmol	in ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Säurechlorid g	in ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	TFMS ml	Reaktions- zeit h	Reaktions- temp.	Ausb. g	%	Reaktions- produkt	Schmp. [Sdp./Torr]	Lit.
1m	2.14	19.4	25	A 3.05	5	0.04	2	25°C	3.3	95	<i>o</i> -Phenylen- diacetat (2 m)	62.7°C	64°C <sup>28)</sup>
1n	1.7	16.1	25	B 4.52	5	0.04	6	60°C	4.3	84	<i>o</i> -Phenylen- dibenzolat (3 m)	85.2°C	84°C <sup>28)</sup>
1o	2.32	21.1	25	A 3.32	5	0.05	2	25°C	2.3	60	<i>m</i> -Phenylen- diacetat (2 n)	142–143°C	[273°C/760] <sup>29)</sup>
1p	1.22	10.9	25	B 3.7	5	0.03	6	60°C	3.3	95	<i>m</i> -Phenylen- dibenzolat (3 n)	115°C	117°C <sup>29)</sup>
1q	5.05	45.9	25	A 7.2	5	0.05	2	25°C	7.5	96	<i>p</i> -Phenylen- diacetat (2 o)	121.7°C	123°C <sup>30)</sup>
1r	1.22	11	25	B 3.11	5	0.03	6	60°C	3.5	100	<i>p</i> -Phenylen- dibenzolat (3 o)	203°C	199°C <sup>30)</sup>
1s	2.45	19.5	25	A 4.6	5	0.06	2	60°C	3.6	73	1,2,3-Triacetoxy- benzol (2 p)	164.4°C	165°C <sup>31)</sup>
1t	1.11	8.8	25	B 3.75	5	0.03	6	60°C	1.7	45	1,2,3-Tribenzoyloxy- benzol (3 p)	87.5°C	89°C <sup>32)</sup>
1u	1.0	8.0	25	B 10.0	5	0.03	6	60°C	1.9	100	3 p	87.5°C	
1v	1.0	8.0	25	A 5.7	5	0.03	9	60°C	1.7	83	1,3,5-Triacetoxy- benzol (2 q)	105°C	105–106°C <sup>31)</sup>
1w	1.0	8.0	25	B 10.0	5	0.03	3	60°C	3.5	100	1,3,5-Tribenzoyloxy- benzol (3 q)	170°C	172°C <sup>33)</sup>

17) Handbook of Chemistry and Physics, 53. Aufl., C-82, The Chemical Rubber Co., 18901 Cranwood Parkway, Cleveland, Ohio 44128, 1972.

18) I. c. 17, C-176.

19) A. Behal und E. Choay, C. R. Acad. Sci. Ser. 118, 1213.

20) I. c. 17, C-81.

21) O. Wallach und M. Wüsten, Ber. Deut. Chem. Ges. 16, 152 (1883).

22) L. W. A. Meyer und W. H. Gearhart, Ind. Eng. Chem. 43, 1585 (1951).

23) A. Klemens, Monatsh. Chem. 35, 90 (1902).

24) F. M. Irvine und J. C. Smith, J. Chem. Soc. 130, 75 (1927).

25) H. Hübner, Liebigs Ann. Chem. 210, 386 (1881).

26) G. Neumann, Ber. Deut. Chem. Ges. 10, 2979 (1886).

27) I. c. 26, S. 2019.

28) E. H. Rodd, Chemistry of Carbon Compounds, Vol. III, Part A, S. 468, Elsevier Publishing Co., Amsterdam-Houston-London-New York 1954.

29) I. c. 28, S. 472.

30) I. c. 28, S. 476.

31) I. c. 17, C-165.

32) I. c. 8, S. 106.

33) G. deLaire und F. Tiemann, Ber. Deut. Chem. Ges. 26, 2026 (1893).

[355/73]