

Über die Struktur der künstlichen Harze

10. Mitt.: Zum qualitativen Nachweis von Phenol-Formaldehyd-Harzen

Von

G. Zigeuner, K. Jellinek, D. Normann und K. Elbel

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

(Eingegangen am 29. Mai 1959)

Bei oxydativer Alkalischemelze von Phenolalkoholen und entsprechenden Härtungsprodukten entstehen neben den zu erwartenden Phenolcarbonsäuren weitere Hydroxybenzolcarbonsäuren, die durch Nebenreaktionen gebildet werden. Phenol-Methylen-Mehrkerne unterliegen der oxydativen Spaltung je nach Struktur nach bestimmten Richtlinien. Die oxydative Alkalischemelze ist zum qualitativen Nachweis von Phenoplasten geeignet.

In früheren Mitteilungen^{1, 2} konnte gezeigt werden, daß $\text{CH}_2\text{—N—CH}_2$ -Brücken in Phenol-Hexamethylentetramin-Kondensaten durch oxydative Alkalischemelze mit PbO_2 unter Oxydation und Bildung der entsprechenden Phenolcarbonsäuren ge crackt werden. Die Ergebnisse dieser Abbaureaktion lassen Schlüsse auf die Struktur der Ausgangskondensate zu³. In Fortsetzung der Arbeiten wurde nun das Verhalten von

¹ G. Zigeuner und K. Jellinek, Mh. Chem. **87**, 793 (1956).

² G. Zigeuner und K. Jellinek, Mh. Chem. **90**, 232 (1959).

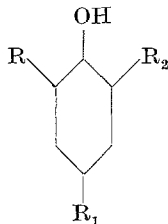
³ Wie ein zusätzlicher Versuch (gemeinsam mit E. A. Gardziella) zeigt, kommt dem von J. Tscherniac (DRP 134 979) aus Methylolphthalimid und Phenol gewonnenen Phthalimidomethylphenol vom Schmp. 205° im Gegensatz zur Auffassung von G. Zigeuner, E. Ziegler und F. Aspan, Mh. Chem. **81**, 480 (1950), die Struktur eines 4-Phthalimidomethylphenols zu; bei der oxydativen Alkalischemelze entsteht nur p-Hydroxybenzoesäure XII. Ein weiteres Phthalimido-methylphenol vom Schmp. 152° wurde als 2-Phthalimido-methylphenol erkannt; bei der oxydativen Alkalischemelze entsteht Salicylsäure XI.

Phenolalkoholen, deren Härtingsprodukten, Resolen, definierten Phenol-Methylen-Mehrkernen, Novolaken sowie entsprechenden Hexamethylen-tetramin-Härtungskondensaten gegenüber der oxydativen Alkalischemelze mit PbO_2 näher studiert. Infolge von Nebenreaktionen, die beim oxydativen Abbau der Phenolalkohole und Resole eintreten, kann unsere Abbaumethode in diesem Falle nicht zur Aufklärung von Strukturproblemen herangezogen werden. Phenol-Methylen-Mehrkerne unterliegen je nach Struktur der Crackreaktion mit PbO_2 und Alkalien nach bestimmten Regeln; die Vielzahl der hier möglichen Reaktionen, die zu gleichen Spaltprodukten führen, erschwert jedoch Rückschlüsse auf die Konstitution der Ausgangskörper. Hingegen kann bei Abbau der jeweiligen Härtingsprodukte (Resitole, Novolak-Hexa-Kondensate) doch ein gewisser Einblick in den Vernetzungsgrad der Phenoplaste gewonnen werden. In jedem Fall ist die oxydative Alkalischemelze von technisch gewonnenen Kondensaten zum qualitativen Nachweis von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten geeignet, da kaum ein anderes Harz bei gleicher Behandlung die Reihe von Phenolcarbonsäuren geben könnte, die bei der von uns entwickelten Crackreaktion entsteht.

Die oxydative Alkalischemelze der Phenolalkohole I, II führt hauptsächlich zu Hydroxytrimesinsäure XV, daneben ist Abspaltung von Formaldehyd bzw. Decarboxylierung zu XIII und XIV feststellbar. Die Schmelzen der I und II entsprechenden Härtingsprodukte zeigen ein ähnliches Bild. Bei Abbau der Dialkohole III und IV sowie der aus III und IV gewonnenen Härtingsprodukte sind analoge Ergebnisse wie bei Abbau von I und II zu beobachten. Das 2,4,6-Trishydroxymethylphenol V gibt neben viel Hydroxytrimesinsäure XV etwas 4-Hydroxyisophthalsäure XIV und Spuren p-Hydroxybenzoesäure XII. Aus dem Härtingsprodukt von V entsteht ebenfalls viel XV, daneben jedoch viel 4-Hydroxyisophthalsäure XIV und in geringerer Ausbeute 2-Hydroxyisophthalsäure XIII, Salicylsäure XI und p-Hydroxybenzoesäure XII. Der oxydative Abbau des Diphenylmethantetraalkohols VI führt zu viel XV, XIV und XIII, daneben finden sich in kleinen Mengen XI und XII.

Ein analoges Bild zeigt die Oxydation der Dialkohole VII und VIII und der Monoalkohole IX und X. Das 2,6-Bishydroxymethylphenol VII wird in 2-Hydroxyisophthalsäure XIII neben wenig Salicylsäure XI, sein Härtingsprodukt in Salicylsäure XI, p-Hydroxybenzoesäure XII, 4-Hydroxyisophthalsäure XIV und viel 2-Hydroxyisophthalsäure XIII übergeführt. Aus dem Dialkohol VIII entsteht viel 4-Hydroxyisophthalsäure XIV und wenig p-Hydroxybenzoesäure XII. Die Hydroxymethylphenole IX und X werden in die entsprechenden Monocarbonsäuren XI und XII umgewandelt, daneben entsteht, wahrscheinlich durch vorangegangene Kondensation zu Methylen-Mehrkernen und sekundären Abbau dersel-

ben, 4-Hydroxyisophthalsäure XIV. Für diese Annahme spricht, daß die Härtingsprodukte von IX und X neben XI bzw. XII relativ viel 4-Hydroxyisophthalsäure XIV liefern.



- | | |
|---|---|
| I: R = R ₂ = CH ₃ , R ₁ = CH ₂ OH | VIII: R ₁ = R ₂ = CH ₂ OH, R = H |
| II: R ₁ = R ₂ = CH ₃ , R = CH ₂ OH | IX: R = R ₁ = H, R ₂ = CH ₂ OH |
| III: R = CH ₃ , R ₁ = R ₂ = CH ₂ OH | X: R = R ₂ = H, R ₁ = CH ₂ OH |
| IV: R = R ₂ = CH ₂ OH, R ₁ = CH ₃ | XI: R = R ₁ = H, R ₂ = COOH |
| V: R = R ₁ = R ₂ = CH ₂ OH | XII: R = R ₂ = H, R ₁ = COOH |
| VI: R = R ₂ = CH ₂ OH | XIII: R ₁ = H, R = R ₂ = COOH |
| R ₁ = —CH ₂ —C ₆ H ₂ —(4-OH-3,5-bis-CH ₂ OH) | XIV: R = H, R ₁ = R ₂ = COOH |
| VII: R = R ₂ = CH ₂ OH, R ₁ = H | XV: R = R ₁ = R ₂ = COOH |

Wie diese Aufzählung zeigt, sind bei oxydativer Alkalischemelze der Phenolalkohole I—V neben der zu erwartenden Hydroxytrimesinsäure XV im Papierchromatogramm Mono- und Dicarbonsäuren XI—XIV festzustellen, die durch Sekundärreaktionen, wie Formaldehydabspaltung, Kondensation zu Methylenbrücken unter Formaldehydabspaltung bei nachfolgender oxydativer Spaltung, Decarboxylierungen usw., entstehen.

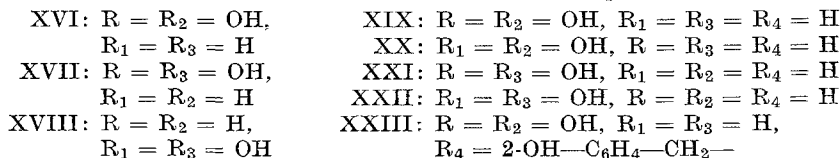
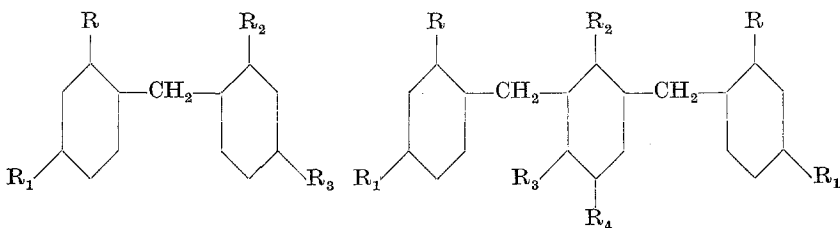
Ähnliche Effekte zeigen sich beim Abbau der Hydroxymethylphenole VI—X. Als weitere störende Nebenreaktion tritt die unter Wasserabspaltung verlaufende Kondensation von Methylolen mit freien Kernstellen zu Methylen-Mehrkernen auf, die schließlich zu Phenolcarbonsäuren gecrackt werden, deren Aufbau nicht mehr demjenigen der Ausgangsalcohole entspricht. Alle genannten störenden Nebenreaktionen treten bei steigender Schmelztemperatur in noch größerem Maße ein. So geben der p-Hydroxybenzylalkohol X und sein Härtingsprodukt bei oxydativem Abbau bei 220° p-Hydroxybenzoesäure XII neben 4-Hydroxyisophthalsäure XIV, während bei 320° zusätzlich noch Hydroxytrimesinsäure XV nachweisbar ist.

Jedenfalls ist es nicht zulässig, aus Ergebnissen der oxydativen Alkalischemelze von Phenolalkoholen bzw. deren Härtingsprodukten bindend auf die Struktur der Ausgangskörper zu schließen, doch kann die genannte Reaktion eventuell Hinweise geben. Die an den verschiedenen Härtingsstufen eines Phenol-Resols durchgeführten Abbauprobungen zeigen jedoch, daß der oxydative Abbau mit PbO₂ zum qualitativen Nachweis von Phenoplasten geeignet ist. Im Papierchromatogramm der oxydativen Alkalischemelze der einzelnen Härtingsstufen (A-, B-, C-Zustand)

eines technisch gewonnenen Resols finden sich Salicylsäure XI, p-Hydroxybenzoesäure XII, 2-Hydroxyisophthalsäure XIII, 4-Hydroxyisophthalsäure XIV und Hydroxytrimesinsäure XV.

Weitere Experimente beschäftigten sich mit dem oxydativen Abbau von Phenol-Methylen-Mehrkernen und Novolaken. Aus den Modellversuchen geht, wie eingangs schon erwähnt, hervor, daß Dihydroxydiphenylmethane sowie analog gebaute Dreikerne der oxydativen Spaltung nach verschiedenen Regeln unterliegen, die von der Struktur der einzelnen Verbindungen abhängig sind. Soweit nicht besonders erwähnt, wurden die Schmelzen bei 220° durchgeführt, da auch hier bei einer Reaktionstemperatur von 320° unerwünschte Nebenreaktionen eintreten. Zur Darstellung der untersuchten 2- und 3-Kerne wurden teils bekannte Methoden angewandt, teils neue Wege eingeschlagen.

Die aus p-Kresol und Formaldehyd aufgebauten Methylen-Mehrkern werden durch die oxydative Alkalischmelze in Hydroxytrimesinsäure XV, Hydroxyisophthalsäure XIV und p-Hydroxybenzoesäure XII übergeführt. Erwartungsgemäß konnten bei Spaltung des 2,2'-Dihydroxydiphenylmethans XVI und 4,4'-Dihydroxydiphenylmethans XVIII Salicylsäure XI bzw. p-Hydroxybenzoesäure XII nachgewiesen werden. Das 2,4'-Dihydroxydiphenylmethan XVII unterliegt dem oxydativen Abbau nach zwei Richtungen, wobei der Brückenkohlenstoff teils vom p-Hydroxyphenylrest, teils vom o-Hydroxyphenylrest unter Bildung von Salicylsäure XI und p-Hydroxybenzoesäure XII abgelöst wird.



Ebenso wie bei XVII verläuft die Crackung des 2,6-Bis-(2-hydroxybenzyl)-phenols XIX und des 2,4-Bis-(2-hydroxybenzyl)-phenols XXI in verschiedenen Richtungen; als Spaltprodukte sind 2-Hydroxyisophthalsäure XIII und Salicylsäure XI bzw. 4-Hydroxyisophthalsäure XIV und XI feststellbar. Hingegen werden die p-Hydroxybenzyl-reste des 2,6-Bis-(4-hydroxybenzyl)-phenols XX und 2,4-Bis-(4-hydroxybenzyl)-phenols XXII quantitativ unter Mitnahme der Brückenkohlenstoffe vom

Mittelkern abgetrennt. Als Reaktionsprodukt konnte nur p-Hydroxybenzoesäure XII isoliert werden. Komplizierter verläuft der oxydative Abbau des 2,4,6-Tris-(2-hydroxybenzyl)-phenols XXIII, wobei Hydroxytrimesinsäure XV, 4-Hydroxyisophthalsäure XIV, 2-Hydroxyisophthalsäure XIII, p-Hydroxybenzoesäure XII und Salicylsäure XI gebildet werden. Ein unter technischen Bedingungen dargestellter Phenolnovolak wurde bei 220° zu 4-Hydroxyisophthalsäure XV, 4-Hydroxybenzoesäure XII und Salicylsäure XI gecrackt; bei 320° entstand noch Hydroxytrimesinsäure XV, während die Salicylsäure XI im Papierchromatogramm fehlte.

Wie diese Aufstellung zeigt, werden p-Hydroxybenzylreste von 3-Kernen XX und XXII quantitativ von den Mittelkernen abgelöst, während o-Hydroxybenzylreste teils unter Mitnahme, teils unter Zurücklassung des Brückenkohlenstoffes vom Mittelkern abgesprengt werden. Da nun z. B. das alleinige Auftreten der p-Hydroxybenzoesäure XII sowohl das Vorliegen des 2-Kernes XVIII als auch der 3-Kerne XX und XXII anzeigen kann und die anderen Hydroxycarbonsäuren gleichfalls bei Crackung von Methylen-Mehrkernen verschiedener Struktur auftreten, ist es auch hier nur schwer möglich, aus dem oxydativen Abbau von Phenol-Methylen-Mehrkernen auf deren Struktur zu schließen.

Sehr schön läßt sich jedoch mit Hilfe des oxydativen Abbaues das Ansteigen des Vernetzungsgrades bei Härtung der Mehrkerne XVI—XXIII bzw. des untersuchten Novolakes mit Hexamethylentetramin zeigen. Im Papierchromatogramm der Spaltung solcher Härtungsprodukte treten vorwiegend Hydroxytrimesinsäure XV und die Isophthalsäuren XIII und XIV neben den Monocarbonsäuren XI und XII auf. Ebenso sind bei oxydativem Abbau von Phenolharz-Preßmassen sowie ausgehärteten Fertigprodukten die Phenolcarbonsäuren XI—XV papierchromatographisch feststellbar.

Abschließend kann gesagt werden, daß sich die oxydative Alkalischnmelze von technisch gewonnenen Phenoplasten zweifellos zum qualitativen Nachweis dieser Polykondensate eignet, da die hierbei entstehende Folge von Phenolcarbonsäuren XI—XV kaum bei Abbau eines anderen Harzes auftreten dürfte.

Dem südwestdeutschen Kunstharz-Werk, Dr. Elbel G. m. b. H., sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

1. 2,2'-Dihydroxydiphenylmethan XVI:

a) 2-Hydroxy-3,5-dibrombenzylbromid: Das 2-Hydroxy-3,5-dibrombenzylbromid wurde nach *Auwers* und *Schröter*⁴ dargestellt, die Reinigungsmethode

⁴ K. *Auwers* und O. *Schröter*, *Ann. Chem.* **344**, 142 (1905).

jedoch verbessert. Nach Anreiben des Rohproduktes mit Ligroin-Chloroform 7:3 konnte ein bereits reines Produkt erhalten werden, welches aus Ligroin umkristallisiert wurde. Schmp. 119°, Ausb. 70%.

b) *2-Hydroxy-3,5-dibrombenzylalkohol*: Dieser Alkohol wurde bereits von *Auwers* und *Büttner*⁵ dargestellt; die Angaben der Autoren sind jedoch nur allgemein gehalten. 2 g 2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzylbromid wurden in 12 ccm Aceton gelöst, die siedende Lösung tropfenweise mit 12 ccm Wasser versetzt und das Aceton im Vak. bei Wasserbadtemp. abdestilliert. Der Phenolalkohol scheidet sich ölig ab, kristallisiert nach mehreren Stdn. und wird aus Benzol-Ligroin 1:1, evtl. unter Zusatz von Aktivkohle, umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 89°. Ausb. 50% d. Th.

c) *2,2'-Dihydroxy-3,5-dibrom-5'-chlor-diphenylmethan*: Diese Verbindung wurde schon von *Finn*, *James* und *Standen*⁶ aus dem 2-Hydroxy-3,5-dibrombenzylbromid durch Verschmelzen mit p-Chlorphenol bei Anwesenheit von Schwefelsäure dargestellt. Besser ist es, den 2-Hydroxy-3,5-dibrombenzylalkohol mit p-Chlorphenol und POCl₃ nach *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*⁷ umzusetzen.

1 g 2-Hydroxy-3,5-dibrombenzylalkohol wurde mit 4 g p-Chlorphenol und 2 ccm POCl₃ 2 Stdn. auf 50° erwärmt, wobei der Ansatz durchkristallisierte. Nach Zersetzung mit Wasser wurde wasserdampfdestilliert und der Rückstand nach Anreiben mit Chlorbenzol aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 194°, Ausb. 80% d. Th.

d) *Dehalogenierung des 2,2'-Dihydroxy-3,5-dibrom-5'-chlor-diphenylmethans zum 2,2'-Dihydroxydiphenylmethan XVI*: Die Dehalogenierung wurde nach *Finn* und *Musty*⁸ durchgeführt und in einigen Punkten modifiziert. 1 g Halogen-Zweikern wurden in 40ccm 10 proz. wäbr. NaOH gelöst und allmählich mit dem Zehnfachen der berechneten Menge Raney-Ni-Al-Legierung versetzt, wobei auf gründliches Rühren zu achten ist. Nach Zugabe der Legierung rührt man noch einige Stdn., läßt 12 Stdn. stehen, filtriert vom Ni ab und säuert unter Rühren mit konz. HCl bis zur Lösung des zuerst ausfallenden Al(OH)₃ an. Das anfallende Diphenylmethan XVI wird durch Extrahieren mit Benzol im Soxhlet von mitausgefallener anorganischer Substanz befreit und aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 119°.

e) *2,2'-Dihydroxy-3,5,5'-trichlor-diphenylmethan*: Auch hier erwies sich das Verfahren nach *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*⁷ zur Synthese am besten geeignet. 1 g 2-Hydroxy-3,5-dichlorbenzylalkohol und 4 g p-Chlorphenol wurden mit 2 ccm POCl₃ 2 Stdn. bei 50° erwärmt und wie unter c) beschrieben aufgearbeitet. Schmp. 182°. Ausb. 85%. Die Verbindung war mit dem von *Finn*, *James* und *Standen*⁶ aus 2-Hydroxy-3,5-dichlorbenzylchlorid, p-Chlorphenol und Schwefelsäure erhaltenen Produkt identisch.

Die *Dehalogenierung* zu XVI gelang wie unter d).

2. *2,4'-Dihydroxydiphenylmethan XVII*:

Die Verbindung wurde bereits von *Finn*, *James* und *Standen*⁶ erhalten. Nach unseren Erfahrungen läßt sich das 2,4'-Dihydroxy-3-chlor-3',5'-dibrom-

⁵ *K. Auwers* und *G. Büttner*, Ann. Chem. **302**, 131 (1898).

⁶ *S. R. Finn*, *J. W. James* und *C. J. S. Standen*, J. appl. Chem. **4**, 497 (1954).

⁷ *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*, Mh. Chem. **86**, 585 (1955).

⁸ *S. R. Finn* und *J. W. G. Musty*, J. appl. Chem. **2**, 88 (1952).

diphenylmethan besser aus dem 4-Hydroxy-3,5-dibrom-benzylalkohol mit p-Chlorphenol nach *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*⁷ darstellen.

a) *4-Hydroxy-3,5-dibrombenzylbromid, 4-Hydroxy-3,5-dibrombenzylalkohol*: Das durch Bromierung von p-Kresol nach *K. Auwers*⁹ erhaltene Rohprodukt wurde mit Petroläther-Chloroform 7:3 angerieben und aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 150°. Ausb. 75%. Aus dem Pseudobromid wurde der 4-Hydroxy-3,5-dibrombenzylalkohol nach *Auwers* und *Daecke*¹⁰ dargestellt. Ausb. 95%.

b) *2,4'-Dihydroxy-3-chlor-3',5'-dibrom-diphenylmethan*: 2 g 4-Hydroxy-3,5-dibrombenzylalkohol wurden mit 8 g p-Chlorphenol und 2 ccm POCl₃ 2 Stdn. bei 50° kondensiert und wie üblich aufgearbeitet. Nach Anreiben aus Chloroform wurde aus Toluol umkristallisiert. Schmp. 127°, Ausb. 80%.

Die Dehalogenierung zu XVII erfolgte wie unter 1 d). Es wurden 80% an 2,4'-Dihydroxydiphenylmethan XVII vom Schmp. 118° erhalten.

3. *4,4'-Dihydroxydiphenylmethan XVIII*:

a) *4,4'-Dihydroxy-3,5-dibrom-3',5'-dichlor-diphenylmethan*: 1 g 4-Hydroxy-3,5-dibrombenzylalkohol wurde mit 9 g 2,6-Dichlorphenol und 5 ccm POCl₃ 2 Stdn. bei 50° kondensiert und wie oben aufgearbeitet. Nach Anreiben mit Benzol und Umkristallisieren aus Xylol wurden Kristalle vom Schmp. 223° erhalten. Ausb. 70%.

C₁₃H₈Br₂Cl₂O₂. Ber. C 36,57, H 1,89. Gef. C 36,60, H 1,92.

b) Die *Dehalogenierung* zu XVIII erfolgte wie unter 1 d). Ausb. 80% an 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan XVIII vom Schmp. 158°.

4. *2,6-Bis-(2-hydroxybenzyl)-phenol XIX*:

a) *2,6-Bis-(2-hydroxy-5-chlor-benzyl)-4-chlor-phenol*: Auch hier erwies sich die Methode von *Zigeuner* und *Weichsel*⁷ als am besten geeignet. 2 g p-Chlorphenoldialkohol, 15 g p-Chlorphenol und 6,5 ccm POCl₃ wurden 2 Stdn. auf 50° erwärmt und wie oben aufgearbeitet. Nach Anreiben mit Alkohol-Wasser 7:3 wird aus verd. Alkohol umkristallisiert. Schmp. 230°, Ausb. 80%. Die Substanz war mit einem nach *Finn*, *Lewis* und *Megson*¹¹ erhaltenen Produkt identisch.

b) *Dehalogenierung* zu XIX wie 1 d). Schmp. 160°, Ausb. 95%. XIX war bereits durch analoge Dehalogenierung von *Finn*, *Lewis* und *Megson*¹¹ erhalten worden.

5. *2,4-Bis-(2-hydroxybenzyl)-phenol XXI*:

a) *2,4-Bis-(2-hydroxy-5-chlorbenzyl)-6-chlorphenol*: 1 g o-Chlorphenol-dialkohol wurde mit 10 g p-Chlorphenol und 1 ccm POCl₃ 1 Stde. bei 50° erwärmt und wie unter 4 a) aufgearbeitet. Nach Anreiben aus Chlorbenzol wurde aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert. Schmp. 176°, Ausbeute 65%.

C₂₀H₁₅Cl₃O₃. Ber. C 58,62, H 3,69. Gef. C 58,51, H 3,50.

⁹ *K. Auwers*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1878 (1903).

¹⁰ *K. Auwers* und *S. Daecke*, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 3373 (1900).

¹¹ *S. R. Finn*, *G. J. Lewis* und *N. J. L. Megson*, J. Soc. Chem. Ind. **69**, 51 (1950).

b) Die *Dehalogenierung* wurde wie unter 1 d) durchgeführt. Ausb. an XXI: 60%. Schmp. 125°. Die Verbindung war mit dem von *H. L. Bender* u. a.¹² auf anderem Wege hergestellten Produkt identisch.

6. Das *2,6-Bis-(4-hydroxybenzyl)-phenol XX* und das *2,4-Bis-(4-hydroxybenzyl)-phenol XXII* wurden nach *Finn, James und Standen*⁶ synthetisiert.

7. *2,4,6-Tris-(2-hydroxybenzyl)-phenol XXIII*:

a) *2,4,6-Tris-(2-hydroxy-5-chlorbenzyl)-phenol*: 0,5 g 2,4,6-Trishydroxymethyl-phenol wurden bei 40° in 8 g p-Chlorphenol eingetragen, mit 2 ccm POCl₃ versetzt und 1 Stde. bei 50° erwärmt. Nach Aufarbeitung wie unter 1 c) wurde mit Chloroform angerieben und aus Chlorbenzol unkristallisiert. Schmp. 197°.

b) Die *Dehalogenierung* erfolgte wie unter 1 d). Es wurden 80% an 4-Kern XXIII vom Schmp. 158° erhalten.

C₂₇H₂₄O₄. Ber. C 78,62, H 5,87. Gef. C 78,83, H 5,92.

8. *Oxydative Alkalischemelze*:

Der oxydative Abbau wurde nach *G. Zigeuner* und *K. Jellinek*^{1, 2} durchgeführt. Einzelheiten sind den Dissertationen *K. Elbel*, Graz 1956, und *D. Normann*, Graz 1957, zu entnehmen. Näheres über die papierchromatographische Trennung der Phenolcarbonsäuren: *G. Zigeuner* und *K. Jellinek*², *K. Jellinek*, Dissertation, Graz 1956.

¹² *H. L. Bender, A. G. Farnham, J. W. Guyer, F. N. Apel und T. B. Gibb*, Ind. Engng. Chem. **44**, 1619 (1952).