

680. Oscar Jacobsen: Ueber die Eigenschaften des  
1, 3, 4 Metaxylenols.

(Eingegangen am 29. December.)

Nach einer kürzlich gemachten Mittheilung <sup>1)</sup> haben Staedel und Hölz das von mir als eine Flüssigkeit beschriebene 1, 3, 4 Metaxylenol als eine bei 27—28° schmelzende Krystallmasse erhalten und ausserdem den Siedepunkt desselben bei 216.5° statt bei 211.5° gefunden.

Das genannte Xylenol wurde von mir zuerst durch Kalischmelzung aus dem entsprechenden metaxyloisulfonsauren Natrium gewonnen <sup>2)</sup>. Ich habe dasselbe später auch durch Erhitzen völlig reiner *o*-Oxymesitylensäure mit Salzsäure auf 200° dargestellt <sup>3)</sup>. Umgekehrt habe ich die *o*-Oxymesitylensäure aus dem Xylenol gewonnen <sup>4)</sup>, auch die durch Oxydation des letzteren in der Kalischmelze entstehenden Phenolsäuren ausführlich untersucht <sup>5)</sup>. Dasselbe Xylenol wurde ferner im hiesigen Laboratorium dargestellt aus reinem 1, 3, 4 Nitrometaxylol <sup>6)</sup>, sowie durch Destillation mit Kalk aus der besonders leicht rein zu gewinnenden *m*-Xylidinsulfonsäure <sup>7)</sup>.

Bei den genannten Operationen habe ich wiederholt sehr grosse Mengen des reinen Xylenols unter Händen gehabt. Dasselbe siedete stets durchaus scharf und constant bei 211.5°. (Quecksilber ganz im Dampf. Reines Naphtalin siedete an demselben Thermometer unter genau gleichen Bedingungen bei 218°.) Es gelang mir nie, das Xylenol zum Erstarren zu bringen, sondern selbst bei —20° bildete dieses, ähnlich wie gewöhnlich das Glycerin, nur eine dickflüssige Masse.

Veranlasst durch die Mittheilung von Staedel und Hölz habe ich jetzt nochmals das 1, 3, 4 Metaxylenol sowohl aus dem reinen entsprechenden Xylidin, wie aus der 1, 3, 4 Metaxyloisulfonsäure dargestellt und seine Eigenschaften zunächst wieder genau wie früher gefunden. Hr. Staedel hatte dann aber die Güte, mein Xylenol, von welchem ich ihm Proben übersandte, mit einem Stückchen seines krystallinisch erstarrten Präparates in Berührung zu bringen. Er fand, dass das meinige dadurch ebenfalls schnell und vollständig zu

1) Diese Berichte XVIII, 2921.

2) Diese Berichte XI, 24.

3) Diese Berichte XI, 2052.

4) Diese Berichte XIV, 44.

5) Diese Berichte XI, 374.

6) Diese Berichte XIII, 155S.

7) Diese Berichte XVI, 193.

einer strahlig krystallinischen, bei 25—26° schmelzenden Masse erstarrte und stellte mir so zum Erstarren gebrachtes Xylenol für denselben Versuch wieder zur Verfügung.

Bevor ich indess dasselbe benutzte, um die Krystallisation grösserer Mengen meines »flüssigen« Xylenols einzuleiten, versuchte ich nochmals, das letztere ohne solche Anregung zum Erstarren zu bringen. Ich liess dasselbe etwa 40 Stunden lang bei einer in der Nacht auf —8° sinkenden Temperatur im Freien stehen und kühlte es inzwischen zweimal gegen 2 Stunden lang auf —16 bis —20° ab, wobei die Wandungen des Glases wiederholt mit einem scharfkantigen Glasstabe gerieben wurden. Das Xylenol wurde, wie bei allen meinen früheren Versuchen, wieder sehr dickflüssig, ohne zu erstarren. Als ich mich dann aber anschickte, die Erstarrung durch festes Xylenol einzuleiten, fand sich, dass am dritten Tage, und zwar bei einer Kälte von kaum —4°, die ganze Menge des Xylenols bereits freiwillig zu einer langfasrigen, durchaus festen Krystallmasse erstarrt war. Auch in Zimmertemperatur blieb diese Masse so hart, dass sie sich nur durch Zerbrechen der Flasche von dieser trennen liess. Sie liess sich zu einem feinen, trocknen Pulver zerreiben und als solches in einem geheizten Zimmer aufbewahren. Dieses Xylenol schmolz ohne jede weitere Reinigung bei 25.0—25.2°. (Es wurde für die Schmelzpunktbestimmungen in sehr dünner Schicht in dünnwandigen Glaskügelchen zum Erstarren gebracht.) Durch wiederholtes Pressen des gepulverten Xylenols zwischen langsam erwärmten porösen Thonplatten liess sich der Schmelzpunkt nur bis auf 25.8—26.0° erhöhen. Auch der bis zu allerletzt zwischen den Thonplatten festgebliebene Theil schmolz stets vollständig bei 26°. Als höchste Temperatur, welche durch ein Normalthermometer in einer grösseren Menge des geschmolzenen und durch einen Krystall wieder zum Erstarren gebrachten Xylenols während dieser Erstarrung angezeigt wurde, beobachtete ich 25.4°.

Ich muss darnach den Schmelzpunkt des Xylenols zu 25.4—26° angeben. Auch Hr. Staedel glaubt, wie er mir gütigst mittheilte, dass der wahre Schmelzpunkt etwas niedriger als bei 27—28° liegt, wie er bei der Bestimmung im Röhrchen gefunden wurde.

Was den Siedepunkt betrifft, so hat Hr. Staedel den Grund von der Verschiedenheit unserer Angaben jetzt in einer Unrichtigkeit des zuerst von ihm benutzten Thermometers entdeckt und den richtigen Siedepunkt seines Xylenols nunmehr, genau meiner Angabe entsprechend, bei 211.5° gefunden.