

**389. F. Keppler und Victor Meyer: Nachtrag zu unserer
Abhandlung: Ueber 1,3-Dinitropropan¹⁾.**

(Eingegangen am 8. August.)

In unserer ausführlichen Abhandlung über 1,3-Dinitropropan theilten wir mit, dass wir bei der Reduction dieses Körpers mit Zinkstaub und Essigsäure nur Ammoniak erhalten haben, und dass wir versuchen würden, durch Reduction nach der Tafel-Goldschmidtschen Methode mit Natriumamalgam und Eisessig Trimethylendiamin zu gewinnen.

Nachdem wir seither neues Material hergestellt, haben wir diesen Versuch ausgeführt und dabei in der That, neben viel Ammoniak, eine kleine Menge der gesuchten Base erhalten.

7 g Natrium-Dinitropropan wurden in 100 g Wasser gelöst, mit 40 g Eisessig versetzt, dann allmählich 500 g 2¹/₂ procent. Natriumamalgam eingetragen, wobei die Temperatur durch Kühlung unter 25° C. gehalten wurde. Zur Trennung des Trimethylendiamins von Ammoniak verfahren wir nach dem von Emil Fischer²⁾ angegebenen Verfahren. Das schliesslich erhaltene Chlorhydrat erwies sich frei von Ammoniak und gab ein Platinsalz, welches wir analysirten:

Berechnet	Gefunden
für $(\text{CH}_2)_3(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$	
Pt 40.22	40.33 pCt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

390. J. W. Brühl: Ueber Dipropargyl und Benzol.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Während im Grossen und Ganzen zwischen der Wärmeenergie und den spectrometrischen Constanten der organischen Körper eine einfache Correlation besteht, so dass zum Beispiel bei isomeren Verbindungen in der Regel dem grösseren Wärmeinhalt auch die grössere Molecularrefraction und Moleculardispersion entspricht, findet man in gewissen Fällen diese Regel durchbrochen. Dies findet nämlich bei solchen Substanzen statt, in welchen aus ihrem chemischen Verhalten auf das Vorhandensein einer bedeutenden intramolecularen Spannung geschlossen worden ist. Derartige Körper sind beispielsweise die

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1709.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1799.

Alkylenoxyde und das Trimethylen. Ich habe vor Kurzem gezeigt¹⁾, dass während die moleculare Verbrennungswärme der Alkylenoxyde ungefähr gleich ist derjenigen der isomeren Olefinalkohole, oder sogar noch etwas grösser, umgekehrt die Molecularrefraction und auch die Moleculardispersion der Alkylenoxyde eine beträchtlich kleinere ist, als bei den isomeren Olefinalkoholen. Ebenso verhält sich das Trimethylen²⁾. Seine Wärmeenergie ist annähernd gleich oder noch etwas grösser als die des isomeren Propylens, während Brechungs- und Zerstreuungsvermögen bei dem Trimethylen viel kleiner sind, als bei dem Propylen.

Es ist zur Zeit noch nicht möglich aus der Constitutionsformel einer ungesättigten Verbindung ihren Wärmeinhalt voraus zu berechnen, weil noch der Einblick betreffs des quantitativen Einflusses der Spannungszustände in den verschiedenen Körpern fehlt. Nach den bisherigen Erfahrungen sind diese Spannungszustände auf das spectrometrische Verhalten von keinem merklichen Einfluss, sondern hauptsächlich die Bindungs- oder Sättigungszustände, deren optischer Effekt im Wesentlichen festgestellt ist. Daher konnten auch die spectrometrischen Constanten der Alkylenoxyde und des Trimethylens aus den Structurformeln dieser Körper im voraus abgeleitet werden, wie bei den anderweitigen ungesättigten Verbindungen, und die so a priori berechneten Werthe ergaben sich als mit der Erfahrung übereinstimmend.

Da bisher nur sehr wenige Körper von ausgesprochener intramolecularer Spannung bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften untersucht worden sind, so ist die Herbeischaffung weiteren thatsächlichen Materials durchaus nothwendig. Für die optische Untersuchung bieten natürlich zunächst diejenigen Substanzen das meiste Interesse, deren calorimetrische Constanten bereits vorliegen. Nach den Derivaten des Aethylenoxyds und Trimethylens habe ich daher vorerst das Dipropargyl untersucht. In der Folge hoffe ich weiteres Material beizubringen.

Die Verbrennungswärme des Dipropargyls ist sowohl von Berthelot³⁾ als auch von Thomsen⁴⁾ bestimmt worden:

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 650 und 656 (1891).

²⁾ J. W. Brühl, loc. cit. XXV, 1952 (1892).

³⁾ M. Berthelot, Ann. chim. phys. [5] 23, 194 (1881).

⁴⁾ J. Thomsen, thermochem. Unters. 4, 76 (1886). Die Zahl Thomsen's ist wahrscheinlich, infolge Anwendung des sogen. Universalbrenners, etwas zu hoch; vergl. Stohmann, Journ. für prakt. Chem. (2) 35, 136 (1887).

	Verbr.-Wärme pro Gr. Mol. Druck const. Cal.	
Dipropargyl, Dampf . . .	854.5	Berthelot.
» » » . . .	882.9	Thomsen.

Diese Zahlen stimmen freilich wenig mit einander überein, der Unterschied beträgt 3.3 pCt. Die Ursache dieser mangelhaften Uebereinstimmung rührt wahrscheinlich zum grössten Theil (siehe weiter unten) von der fast unüberwindlichen Schwierigkeit, das Dipropargyl in absolut reinem Zustande zu erhalten, her. Im vorliegenden Falle kommt es indessen auf die vollkommene Genauigkeit jener Zahlen weniger an, von grösserer Bedeutung ist ihre Vergleichbarkeit mit der Verbrennungswärme des Benzols und diese Vergleichung ist jedenfalls zulässig. Für Benzol ist gefunden worden:

	Verbr.-Wärme pro Gr. Mol. Druck const. Cal.	
Benzol, Dampf	784.1	Berthelot ¹⁾ ,
» » »	787.5	Stohmann ²⁾ ,
» » »	787.9	Thomsen ³⁾ .

Die vorstehenden Messungen zeigen eine befriedigende Uebereinstimmung und es ergibt sich unzweifelhaft, wenn auch die Zahlen für das Dipropargyl nur angenähert richtige sind, dass die Verbrennungswärme des letzteren Körpers eine viel grössere ist als die des Benzols. Hieraus folgt, mit der chemischen Erfahrung übereinstimmend, dass die intramoleculare Spannung im Dipropargyl eine viel beträchtlichere ist.

Da im Dipropargyl zwei Acetylenbindungen, im Benzol aber drei Aethylenbindungen angenommen werden, und da die spectrometrischen Aequivalente der Acetylen- und der Aethylenbindung sich nur wenig von einander unterscheiden, so habe ich bereits in meiner Mittheilung »über die Beziehungen zwischen den spectrometrischen Constanten und der chemischen Constitution des Epichlorhydrins, des Acet- und Paraldehyds und des Benzols«⁴⁾ die Vermuthung ausgesprochen, dass sich Dipropargyl und Benzol in Bezug auf Molecularrefraction und

¹⁾ M. Berthelot, loc. cit., 193.

²⁾ F. Stohmann, Journ. für prakt. Chem. (2) 33, 257 (1886).

³⁾ J. Thomsen, diese Berichte XV, 328 (1882). Mit Anwendung des Universalbrenners fand Thomsen später (Unters. 4, 61) einen etwas grösseren Werth, nämlich 799,3 Cal.

⁴⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 665 (1891).

Moleculardispersion umgekehrt zu einander verhalten werden, wie hinsichtlich der Verbrennungswärme. Diese Annahme hat sich, wie aus dem Folgenden ersichtlich, bestätigt gefunden.

Die beobachtete und die aus der Constitution der Körper a priori berechnete Molecularrefraction wird jetzt nicht mehr allein in Bezug auf den rothen Strahl α des Wasserstofflichtes verglichen, sondern neuerdings auch, nachdem Conrady¹⁾ die Atomrefraction für Natriumlicht berechnete, in Bezug auf dieses. Das Refractionsäquivalent der Acetylenbindung für diese Lichtart ist von Conrady nicht abgeleitet worden, und da wir dieses Werthes hier bedürfen, so habe ich die betreffende Constante aus meinen früheren Beobachtungen an Propargylverbindungen²⁾ und an dem Heptiden³⁾ ermittelt.

Zieht man von der beobachteten Molecularrefraction dieser Körper in Bezug auf Natriumlicht: $\left(\frac{n_{Na}^2 - 1}{n_{Na}^2 + 2}\right) \frac{P}{d} = \mathfrak{M}_{Na}$ das der empirischen Formel entsprechende Refractionsäquivalent $r_{Na} C_a + r_{1Na} H_b + r_{2Na} O'_c + \dots = \mathfrak{R}_{Na}$ ab, so ergeben sich nachstehende Werthe:

			Differ.
Propargylalkohol . .	$C_3 H_4 O' \equiv$	$\mathfrak{M}_{Na} = 14.91$	
	$C_3 H_4 O'$	$\mathfrak{R}_{Na} = 13.23$	1.68
Propargyläthyläther .	$C_5 H_8 O^< \equiv$	$\mathfrak{M}_{Na} = 24.67$	
	$C_5 H_8 O^<$	$\mathfrak{R}_{Na} = 22.60$	2.07
Propargylacetat . .	$C_5 H_6 O^< O'' \equiv$	$\mathfrak{M}_{Na} = 24.70$	
	$C_5 H_6 O^< O''$	$\mathfrak{R}_{Na} = 22.78$	1.92
Heptiden	$C_7 H_{12} \equiv$	$\mathfrak{M}_{Na} = 32.62$	
	$C_7 H_{12}$	$\mathfrak{R}_{Na} = 30.12$	2.50
	Mittleres Refractionsäquivalent r_{Na} für \equiv		2.04

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass der hier abgeleitete Werth r_{Na} für die Acetylenbindung, ebenso wie der früher von mir⁴⁾ in Bezug auf rothes Wasserstofflicht gegebene $r_x = 2.22$ und wie auch das Dispersionsäquivalent $r_\gamma - r_x = 0.19$ nur als vorläufige Näherungswerthe zu betrachten sind, zu deren genauerer Feststellung ein grösseres Beobachtungsmaterial herbeizuschaffen sein wird. Diese Näherungswerthe ermöglichen es immerhin die spectrometrischen Constanten des Dipropargyls mit den aus der Formel $C_6 H_6 \equiv_2$ approximativ berechenbaren zu vergleichen, was im Nachstehenden geschehen soll.

¹⁾ E. Conrady, Zeitsch. phys. Chem. 3, 210 (1889).

²⁾ J. W. Brühl, Ann. Chem. Pharm. 200, 139 (1880).

³⁾ J. W. Brühl, a. a. O. 235, 1 (1886).

⁴⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 7, 187 (1891).

Die Untersuchung des Dipropargyls ist mir ermöglicht worden durch die ausserordentliche Gefälligkeit meines verehrten Freundes, Hrn. Prof. Louis Henry in Löwen, welcher mich schon in meinen früheren Arbeiten durch Ueberlassung der anderweitigen kostbaren Propargylverbindungen auf das Wirksamste förderte. Dies ist auch im vorliegenden Falle wieder geschehen und Hr. Henry hat mich dadurch auf's Neue zu lebhaftem Danke verpflichtet.

Ich erhielt zwei Zusendungen frisch dargestellten Dipropargyls, das eine Mal ca. 8 g, später nicht weniger als 40 g dieses sehr kostbaren Präparates. Nachdem sich bei der ersten Probe herausgestellt hatte, dass das Dipropargyl selbst bei vorsichtigster Destillation im Wasserbade nicht ohne Veränderung übergeht und jedes Mal bedeutende Mengen eines gelben harzigen Rückstandes hinterlässt — wahrscheinlich Polymerisations- und vielleicht auch Oxydationsproducte — und da ferner auch die Reinigung durch die Cuproverbindung nach Henry's Mittheilung zu keinem befriedigenden Resultate führt¹⁾, so wurde bei der zweiten Probe ein anderes Verfahren eingeschlagen. Der Kohlenwasserstoff wurde nämlich ohne jegliche Erwärmung, im Vacuum, unter Einleitung eines langsamen Luftstromes wiederholt destillirt. Das erste Mal hinterblieb hierbei eine sehr beträchtliche Menge Harz, welches sich aus dem Dipropargyl beim Stehen, auch in gewöhnlicher Temperatur und in verschlossenen Gefässen, stets bildet. Bei der alsbald wiederholten fractionirten Destillation ging dagegen die absolut farblose Flüssigkeit unter Hinterlassung eines nur sehr geringen Rückstandes über. Der flüchtigste Antheil, welcher bei Weitem die Hauptmenge darstellte, wurde besonders aufgefangen. Derselbe war bei einem Drucke von ca. 46 mm constant bei 19.5° übergegangen. Wegen der grossen Flüchtigkeit des Dipropargyls im Vacuum ist die Destillation, falls die Dämpfe nicht durch ein langes, in eine Kältemischung eingebettetes Schlangrohr geleitet und in ebenso gekühlten Vorlagen aufgefangen werden, mit sehr bedeutenden Verlusten verbunden.

Während nach Henry's Mittheilungen (loc. cit.) das Dipropargyl infolge seiner Polymerisirbarkeit beim Erwärmen keinen constanten Siedepunkt unter Luftdruck zeigt (nach meinen Beobachtungen destillirt es unter diesen Umständen zum grössten Theil zwischen 80 und 90°) siedet es also unter stark vermindertem Druck und ohne Erwärmung ganz constant. Die unter ca. 46 mm bei 19.5° übergangene, ganz farblose Flüssigkeit hält sich indessen, obwohl sofort in ein Glasrohr eingeschmolzen und in's Dunkle gestellt, auch nicht einige Stunden unverändert. Die des Abends präparirte Substanz war am nächsten Morgen, als sie in Untersuchung genommen wurde, bereits so intensiv

¹⁾ L. Henry, diese Berichte XIV, 402 (1881).

gelb gefärbt, dass die optischen Constanten für das violette Ende des Spectrums, wegen der starken Absorption, selbst mit dem mir zur Verfügung stehenden ausgezeichneten Apparate und bei Anwendung des intensivsten Inductionsstromes nur angenähert festgestellt werden konnten. Das Dipropargyl gehört sonach zu den unbeständigsten Verbindungen und die Ermittlung seiner physikalischen Kriterien im absolut reinen Zustande dürfte wohl eine sehr schwierige Aufgabe sein. Die Messungen ergaben mir bei dem im Vacuum destillirten Präparate die folgenden Constanten:

Dichte		Brechungsindices n bei 23.8° .					
d_4^{20}		K	Li	H_{α}	H_{β}	H_{γ}	Na
0.8049		1.43393	1.43727	1.43795			1.44132
$d_4^{23.8}$		Tl	H_{β}	H_{γ}	H_{δ}		
0.8008		1.44522	1.45014	1.45774			1.46257
M_{α}	M_{Na}	M_{γ}	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$	M_{α}	M_{Na}	M_{γ}	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$
0.3278	0.3300	0.3406	0.0128	25.57	25.74	26.57	1.00
berechnet für $C_6H_6 \equiv_2$:				25.25	25.39	—	0.83

Vergleicht man nun zunächst die beobachteten Werthe der Molecularrefraction M_{α} und M_{Na} mit den berechneten, so ergibt sich eine, namentlich in Hinblick auf das nur näherungsweise bekannte Refractionsäquivalent der Acetylenbindung und die Schwierigkeit, wenn nicht Unmöglichkeit, das Dipropargyl während der Untersuchung ganz unverändert zu conserviren, sehr befriedigende Uebereinstimmung. Bei dem vorliegenden Moleculargewicht von 78 beträgt der gewöhnliche Versuchsfehler, auch bei ganz leicht rein zu erhaltenden Substanzen, ungefähr 0.21 (ca. 0.27 für das Mol. Gew. von je 100) und diese übliche Discrepanz ist hier nicht wesentlich überschritten. Die beobachteten Werthe sind nur um 0.32 bis 0.35 grösser als die berechneten. Es ist möglich, ja sogar wahrscheinlich, dass die beobachteten Constanten noch etwas kleiner ausfallen würden, die Uebereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung also noch vollkommener wäre, wenn es gelänge, das Dipropargyl während der Bearbeitung ganz unverändert zu erhalten. Denn in der That sind die Constanten bei dem ersten, durch Erwärmung im Wasserbade überdestillirten, und also weniger reinen Präparate, merklich grösser gefunden worden, nämlich:

	M_{α}	M_{Na}	M_{γ}	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$
1. Präparat	25.81	25.99	26.82	1.01
2. Präparat	25.57	25.74	26.57	1.00.

Die Dispersionsconstante $M_{\gamma} - M_{\alpha}$ ist dagegen, wie ersichtlich, bei beiden Präparaten als gleich befunden worden. Dieser Werth ist

ebenfalls höher als der für die Moleculardispersion von $C_6H_6|\equiv$ berechnete, und zwar ist die Abweichung hier relativ grösser als hinsichtlich der Molecularrefraction. Da indessen auch die Moleculardispersion der Aethylenbindungen enthaltenden Körper sich bisher nur ganz roh vorausberechnen lässt, weil das Dispersionsäquivalent dieser Bindung nicht constant genug ist, so kann um so weniger angenommen werden, dass der aus nur 4 Acetylderivaten abgeleitete Dispersionswerth für die Acetylenbindung etwas anderes als einen ziemlich rohen Durchschnittswerth darstellt. Eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen beobachteter und berechneter Moleculardispersion, als sie im vorliegenden Falle stattfindet, war daher von vornherein nicht zu erwarten. Das hier in Rechnung gesetzte Dispersionsäquivalent der Acetylenbindung, $r_\gamma - r_\alpha \equiv$ wurde zu 0.19 angenommen, während sich aus vorstehenden Beobachtungen für das Dipropargyl der Werth 0.55 für zwei Acetylenbindungen, also 0.28 für eine ergeben würde.

Die Moleculardispersion $M_\gamma - M_\alpha$ gestattet es auch beim Dipropargyl, wie bei allen anderen ungesättigten Körpern, festzustellen, ob sogenannte mehrfache Bindungen vorhanden sind oder nicht. Denn für die empirische Zusammensetzung C_6H_6 ist das berechnete Dispersionsäquivalent 0.45, während 1.00 beobachtet wurde. Hieraus ergibt sich mit Bestimmtheit, dass im Dipropargyl mehrere mehrfache Bindungen vorkommen. Wegen der Unstetigkeit des Dispersionsäquivalents der Aethylen- und der Acetylengruppe ist es aber nicht sicher zu entscheiden, welche dieser beiden und wie viele vorhanden sind.

Die Molecularrefraction dagegen ist auch im vorliegenden Falle nicht nur zur qualitativen, sondern auch zur quantitativen Diagnose geeignet. Die Gegenwart zweier Acetylengruppen im Dipropargyl also die Saturationsformel $C_6H_6|\equiv$ für diesen Körper, wird durch die Molecularrefraction unzweifelhaft nachgewiesen. Die Abweichung zwischen der unter dieser Annahme berechneten und der direct gemessenen Molecularrefraction überschreitet, wie wir gesehen haben, kaum die möglichen Versuchsfehler. Sie ist in der That nicht grösser, als zum Beispiel beim isomeren Benzol beobachtet worden ist:

	M_α			M_{Na}		
	beobacht.	berechn.	Differ.	beobacht.	berechn.	Differ.
Dipropargyl	25.57	25.25	+ 0.32	25.74	25.39	+ 0.35
Benzol	25.93	26.32	- 0.39	26.13 ¹⁾	26.43	- 0.30.

Es lässt sich nun leicht zeigen, dass bei Annahme irgend einer anderen Sättigungsformel für das Dipropargyl, deren bei der Zu-

¹⁾ Conrady giebt a. a. O. die Molecularrefraction des Benzols, nach meinen Messungen zu 26.07 an, welche Zahl nicht genau ist.

sammensetzung C_6H_6 sieben möglich sind, die Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung viel grösser werden und alsdann die zulässigen Versuchsfehler sehr beträchtlich überschreiten. Wir bezeichnen im Folgenden die einfache Bindung, welcher ein Refraktionsincrement bekanntlich nicht zukommt, mit dem Symbol $|-$, die doppelte und dreifache, wie bisher mit $|=$ und $|≡$:

M_α beob.	M_α ber.	Diff.	M_{Na} beob.	M_{Na} ber.	Diff.
	für C_6H_6 $ ≡_2 -_3$	25.25 + 0.32		25.39 + 0.35	
	› C_6H_6 $ ≡ -_6$	23.03 + 2.54		23.35 + 2.39	
	› C_6H_6 $ ≡ -_4$	24.86 + 0.71		25.06 + 0.68	
25.57	› C_6H_6 $ =_2 -_3$	22.64 + 2.93	25.74	23.02 + 2.72	
	› C_6H_6 $ =_2 -_3$	24.48 + 1.09		24.73 + 1.01	
	› C_6H_6 $ -_3 -_3$	26.32 - 0.75		26.43 - 0.69	
	› C_6H_6 $ -_9$	20.81 + 4.76		21.31 + 4.43	

Die einzige Saturationsformel, für welche eine genügende Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung stattfindet, ist also in der That die erste, mit 2 Acetylenbindungen. Die aus der Bildungsweise und dem chemischen Verhalten des Dipropargyls abgeleitete Saturationsformel ist somit auch diejenige, welcher die refractometrischen Beobachtungen am besten entsprechen.

Es bietet schliesslich noch ein Interesse, die optischen Constanten für das Dipropargyl und für das Benzol zusammenzustellen. Aus meinen Beobachtungen ergibt sich nämlich:

	M_α	M_{Na}	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Dipropargyl	25.57	25.74	26.18	26.57	1.00
Benzol	25.93	26.13	26.66	27.11	1.18
Differenz	-0.36	-0.39	-0.48	-0.54	-0.18

Man sieht also, dass sämmtliche spectrometrischen Constanten bei dem Benzol die grösseren sind, und zwar nehmen die Differenzen in Bezug auf die Molecularrefraction von dem rothen nach dem violetten Ende des Spectrums stetig zu, das heisst: auch die Dispersion ist die grössere bei dem Benzol, wie es die Constante $M_\gamma - M_\alpha$ ebenfalls ausdrückt. Sowohl in Bezug auf Refraction wie auf Dispersion verhalten sich also Benzol und Dipropargyl für den ganzen Bezirk der sichtbaren Strahlung gerade umgekehrt wie hinsichtlich der Verbrennungswärme, wie etwas Analoges auch betreffs der Alkylenoxyde und der isomeren Olefinalkohole und bezüglich des Trimethylens und des isomeren Propylens festgestellt worden ist. Für die ultravioletten Wellen muss sich der Ueberschuss für das Benzol noch grösser ergeben. Für die ultrarothten Strahlen kann dagegen vielleicht die Molecularrefraction des Benzols und Dipropargyls gleich werden, und bei sehr langen, elektrischen Wellen findet sogar mög-

licher Weise eine Umkehrung statt, so dass die Molecularrefraction bei dem Dipropargyl die grössere werden könnte, falls dies nicht etwa durch eine verschiedene anomale Dispersion der beiden Körper verhindert werden sollte¹⁾.

Nach Abschluss der vorstehenden Mittheilung, geht mir das Juliheft der Ann. chim. phys. zu, in welchem Hr. G. Griner in einer sehr schönen Arbeit (S. 305) nachweist, dass dem nach Henry's Methode dargestellten Dipropargyl $\text{CH}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ein Isomeres, Allylenylallylen, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, beigemischt ist. Das Dipropargyl schmilzt bei -6° , das Isomere bleibt noch bei -60° flüssig. In dem von mir untersuchten und Hrn. Henry wieder zurückgesandten Präparate waren von dem Isomeren jedenfalls nur sehr geringe Mengen enthalten. Denn das Präparat beginnt, wie mir Hr. Henry mittheilt, schon bei -10° fest zu werden. Die Resultate meiner Untersuchungen werden übrigens durch die interessanten Ergebnisse des Hrn. Griner auch schon deshalb nicht im Wesentlichen berührt, weil die Stellungsisomerie, wie sie zwischen dem Dipropargyl und Allylenylallylen besteht, auf die moleculare Refraction und Dispersion bekanntlich nur von geringem Einfluss ist.

Heidelberg, im Juli 1892.

391. G. Barthel: Ueber Spiritusbunsenbrenner.

Einen Spiritusbrenner herzustellen, welcher ohne Zuhilfenahme eines Doctes und ohne zweite Heizflamme den Spiritusdampf vollkommen, d. h. mit Luft gemischt zur Verbrennung bringt, war bislang noch immer ein ungelöstes Problem.

Mit dem im Folgenden beschriebenen dochtlosen Spiritusbunsenbrenner ist es nun gelungen, diese Aufgabe in vollendeter Weise zu lösen und damit einen für Wissenschaft und Technik gleich brauchbaren Spiritusbrenner zu schaffen.

¹⁾ H. Landolt und Hans Jahn, »Ueber die Molecularrefraction einiger einfacher organischer Verbindungen für Strahlen von unendlich grosser Wellenlänge«. Berl. Akad. Ber. 38, 729 (1892).