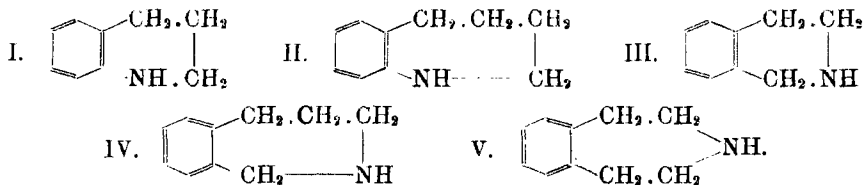


**97. Julius v. Braun und Friedrich Zobel: Synthese des asymmetrischen Homo-tetrahydro-isochinolins.**

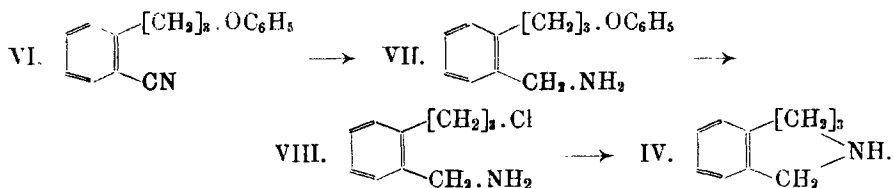
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 19. Januar 1923.)

Im Anschluß an die Umwandlung des Tetrahydro-chinolins (I) in sein Ringhomologes (II)<sup>1)</sup> wurde von dem einen von uns in den letzten Jahren verschiedentlich versucht, auch in das Tetrahydro-isochinolin (III) noch eine Methylengruppe einzufügen, was nach zwei Richtungen (IV und V) möglich ist. Wir wollen die beiden Isomeren als asymmetrisches



(IV) und symmetrisches (V) Homo-tetrahydro-isochinolin unterscheiden. Alle Versuche zur Synthese dieser beiden Verbindungen verliefen aber ergebnislos. Insbesondere war es uns nicht möglich, beim  $\omega, \omega'$ -Diamino-*o*-diäthylbenzol,  $C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_2$ , eine Ammoniak-Abspaltung zu erzwingen, das  $\gamma$ -Phenyl-propylamin  $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot NH_2$  gleich dem  $\beta$ -Phenyl-äthylamin  $C_6H_5 \cdot [CH_2]_2 \cdot NH_2$  mit Formalin in IV zu verwandeln, und es zeigte sich ferner, daß das *o*- $\gamma$ -Phenoxypropyl-benzonitril (VI) beim Behandeln mit naszierendem Wasserstoff nicht in greifbarer Menge das *o*- $\gamma$ -Phenoxypropyl-benzylamin (VII) zu liefern instande ist, von dem aus die Verseifung der Äthergruppe mit Halogenwasserstoffsäuren und intramolekularer Ringschluß in durchsichtiger Weise zu IV führen mußte.



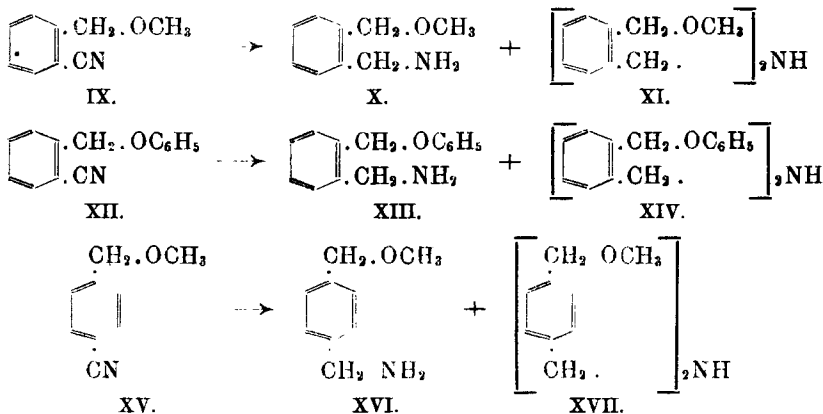
Nachdem wir neuerdings an verschiedenen Beispielen festgestellt haben<sup>2)</sup>, daß die katalytische Reduktion eines aromatisch gebundenen Cyan-Komplexes häufig weit bessere Resultate liefert als die Wasserstoff-Zufuhr z. B. mit Zinn und Salzsäure oder mit Natrium und Alkohol, schien es nicht aussichtslos, daß sich mit diesem Mittel das Ziel würde erreichen lassen. Am Beispiel der weit leichter als VI zugänglichen Verbindungen IX, XII und XV, die demselben Typus angehören und bei denen früher die Reduktion mit naszierendem Wasserstoff ebenso erfolglos<sup>3)</sup> wie bei VI versucht worden ist, stellten wir zunächst fest, daß sie bei genügendem Überdruck in Gegenwart von Nickel-Verbindungen in der Tat leicht Wasserstoff aufnehmen: sie gehen zum größeren Teil in

<sup>1)</sup> J. v. Braun und B. Bartsch, B. 45, 3376 [1912].

<sup>2)</sup> D. R. P. angemeldet.

<sup>3)</sup> vergl. z. B. Cassirer, B. 25, 3018 [1892].

die primären Basen X, XIII und XVI über, neben denen noch, ganz ähnlich wie bei der Hydrierung von Nitrilen in Dampfform über Nickel, auch die sekundären Basen XI, XIV und XVII entstehen:



Und als wir dann die Reaktion auf das Nitril VI übertrugen, kamen wir auch hier zum vollen Erfolg: bei unseren, wegen der Kostbarkeit des Ausgangsmaterials zunächst nur mit kleineren Mengen ausgeführten Versuchen konnten wir ohne Mühe die Base VII, daraus nach einigen vergeblichen Anläufen die Base VIII und aus letzterer endlich das chlorfreie Produkt IV fassen, das wir sicher als sekundäres cyclisches Amin diagnostizieren konnten. Die Verbindung ähnelt in ihrem Geruch, in ihrer Wasserlöslichkeit, in bezug auf die Anziehung der Kohlensäure aus der Luft sehr weitgehend dem Tetrahydro-isochinolin, und es ist wohl kaum daran zu zweifeln, daß sie, ähnlich wie das aus  $\alpha$ -Chlor-hexylamin sich bildende Hexamethylenimin<sup>4)</sup>, keine durch Isomerisierung gebildete Verzweigung aufweist, sondern einen siebengliedrigen Ring enthält: ist doch kürzlich von uns gezeigt worden<sup>5)</sup>, wie stabil das siebengliedrige Ringgefüge des isomeren Homo-tetrahydro-chinolins ist. Immerhin werden wir uns bei der Fortsetzung unserer Versuche bemühen, durch geeigneten Abbau einen ganz exakten Konstitutionsbeweis für das *asymm.* Homo-tetrahydro-isochinolin zu erbringen und glauben ferner auf Grund einiger Vorversuche, daß auch die Synthese des symmetrischen Isomeren V nunmehr im Bereiche der Möglichkeit liegt.

### Beschreibung der Versuche.

Reduktion des  $\omega$ -Methoxy-*o*-tolunitrils (IX)<sup>6)</sup>.

Die Umwandlung des schon seit längerer Zeit<sup>7)</sup> bekannten *o*-Cyanbenzylchlorids in die in der Überschrift genannte Methoxyverbindung mit Hilfe einer methylalkoholischen Lösung vom Natrium-methylat verläuft sehr schnell und glatt. Die neue Verbindung, die man in einer rd. 90% betragenden Ausbeute fassen kann; stellt eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch dar, die unter 14 mm bei 114° siedet.

<sup>4)</sup> B. 38, 1083 [1905]; 43, 2853 [1910].      <sup>5)</sup> B. 55, 3818 [1922].

<sup>6)</sup> Nach Versuchen von Fr. Dr. A. Nelken.

<sup>7)</sup> Gabriel und Otto, B. 20, 2222 [1887].

0.0903 g Sbst.: 0.3357 g CO<sub>2</sub>, 0.1249 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON. Ber. C 73.40, H 7.77.

Gef. » 73.32, » 8.13.

Wenn man sie in der mehrfach in letzter Zeit beschriebenen Weise<sup>8)</sup>, in Tetra- oder Dekahydro-naphthalin gelöst, mit Wasserstoff behandelt, so findet schon bei 100° eine Hydrierung statt, bei der aber nicht ganz die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen wird. Man filtriert vom Nickel, schüttelt die deutlich nach Ammoniak riechende Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit Äther mit verd. Salzsäure aus, setzt Alkali zu und trennt die Basen X und XI, deren Mengen sich wie 2:1 verhalten, durch fraktionierte Destillation. Die primäre Base siedet unter 13 mm bei 127—128°, ist wasserhell und leicht beweglich.

0.1910 g Sbst.: 0.5004 g CO<sub>2</sub>, 0.1466 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>ON. Ber. C 71.47, H 8.65.

Gef. » 71.40, » 8.50.

Sie liefert ein in Wasser leicht lösliches, gut krystallisierendes Chlorhydrat vom Schmp. 113°, ein sehr leicht in Alkohol lösliches Pikrat vom Schmp. 164° und eine Benzoylverbindung, die bei 71° schmilzt.

Die sekundäre Base geht beim ersten Destillieren, einen kleinen Rückstand hinterlassend, bei 200—220° (13 mm) als dickes, rötlich-gelb gefärbtes Öl über, beim nochmaligen Destillieren, wobei sie sich zwischen 200° und 205° verflüchtigt, wird sie fast farblos.

0.1378 g Sbst.: 6.4 ccm N (22°, 742 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 4.91. Gef. N 5.13.

Ihr Chlorhydrat ist in Wasser auch leicht löslich, aber ölig, ebenso ölig die Nitroverbindung; das Pikrat wird erst nach längerem Stehen fest und schmilzt dann bei 156°.

### Reduktion des $\omega$ -Phenoxy-*o*-tolunitrils (XII)<sup>9)</sup>.

Das bereits bekannte  $\omega$ -Phenoxy-*o*-tolunitril vom Schmp. 65°<sup>10)</sup> nimmt erst bei 10° Wasserstoff mit genügender Geschwindigkeit auf. Die Reaktionsprodukte XIII und XIV trennt man am besten in der Weise, daß man die Reduktionsmasse mit verd. Salzsäure versetzt, das Lösungsmittel nebst unverändertem Nitril mit Wasserdampf abdestilliert, die saure Flüssigkeit noch heiß von kleinen Verunreinigungen filtriert und erkalten läßt. Dabei scheidet sich fast das gesamte, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Chlorhydrat der sekundären Base XIV in Form glänzender Blättchen vom Schmp. 158° ab.

0.1894 g Sbst.: 0.0629 g AgCl.

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. Cl 7.95. Gef. Cl 8.22.

Die Base selber stellt ein farbloses, dickes Öl dar, das sich beim Destillieren etwas zersetzt, nach wochenlangem Abkühlen aber zu einer Krystallmasse vom Schmp. 53° erstarrt.

Aus dem salzsauren Filtrat setzt Alkali das primäre Amin XIII in Freiheit, welches unter 12 mm bei 195—200° als dickes, schwach gelbes Öl destilliert und durch Abkühlen sehr leicht zum Krystallisieren zu bringen ist. Es schmilzt bei 26—27°.

<sup>8)</sup> vergl. G. Schroeter, A. 426, 1 [1922].

<sup>9)</sup> Nach Versuchen von Hrn. G. Blessing.

<sup>10)</sup> Cassirer, l. c.

0.1409 g Sbst.: 0.4063 g CO<sub>2</sub>, 0.0926 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 78.83, H 7.09.

Gef. » 78.67, » 7.35.

Die Mengen von XIII und XIV verhalten sich etwa wie 4:1.

Das Chlorhydrat des *o*-Phenoxymethyl-benzylamins ist in Wasser beträchtlich löslich und krystallisiert sehr schön aus Alkohol in perlmutterglänzenden Schuppen vom Schmp. 200° (ber. 14.20% Cl, gef. 14.31% Cl); das Pikrat löst sich schwer in Alkohol und schmilzt bei 190°.

#### Reduktion des $\omega$ -Methoxy-*p*-tolunitrils (XV)<sup>11)</sup>.

Das  $\omega$ -Methoxy-*p*-tolunitril kann ganz ähnlich der *ortho*-Verbindung aus dem bereits bekannten *p*-Cyan-benzylbromid<sup>12)</sup> gewonnen werden und siedet unter 12 mm bei 125—127°. Die Ausbeute beträgt fast 90% der Theorie.

0.1250 g Sbst.: 0.3358 g CO<sub>2</sub>, 0.0692 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON. Ber. C 73.44, H 6.17.

Gef. » 73.29, » 6.20.

Die wie in der *ortho*-Reihe ausgeführte Reduktion ergab ein basisches Produkt, das durch Destillation in zwei Teile zerlegt werden konnte: einen unter 12 mm bei 125—130° und einen unter 1 mm bei 195—200° siedenden. Die Menge des höher siedenden Teils ist hier etwas größer als in der *ortho*-Reihe; es bildet sich ferner in kleiner Menge eine noch höher siedende Verbindung, die wir einstweilen nicht untersucht haben und die vermutlich das tertiäre Amin mit den drei Resten CH<sub>3</sub>O.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>— am Stickstoff darstellt.

Das *p*-Methoxymethyl-benzylamin (XVI) ist wasserhell, leicht beweglich, besitzt stark basischen Geruch und zieht an der Luft schnell Kohlensäure an.

0.2203 g Sbst.: 0.5790 g CO<sub>2</sub>, 0.1717 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>ON. Ber. C 71.48, H 8.67.

Gef. » 71.70, » 8.72.

Das in Wasser leicht lösliche Chlorhydrat krystallisiert aus Alkohol in zu Büscheln vereinigten Nadeln und schmilzt bei 205° (ber. 18.90% Cl, gef. 19.09% Cl); das Pikrat ist fest und zeigt den Schmp. 179°; die Acetylverbindung stellt nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser farblose Krystalle vom Schmp. 86—87° dar.

0.1340 g Sbst.: 0.3367 g CO<sub>2</sub>, 0.0947 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 68.36, H 7.83.

Gef. » 68.55, » 7.91.

Gut krystallisiert läßt sich auch der durch Vereinigung mit Phenylsenföhl entstehende Phenyl-thioharnstoff erhalten, der nach dem Umlösen aus Alkohol bei 102—103° schmilzt.

Das neben XVI entstehende sekundäre Amin XVII ist gleichfalls farblos, ziemlich zäh, gegen die Kohlensäure der Luft unempfindlich.

0.1897 g Sbst.: 0.5253 g CO<sub>2</sub>, 0.1360 g H<sub>2</sub>O. — 0.1516 g Sbst.: 6.7 ccm N (21°, 763 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 75.75, H 8.13, N 4.91.

Gef. » 75.54, » 8.02, » 5.15.

<sup>11)</sup> Nach Versuchen von Hrn. G. Blessing.

<sup>12)</sup> Banse, B. 27, 2169 [1892].

Mit Salzsäure liefert es ein in heißem Wasser und Alkohol schwer, in kaltem leicht lösliches Chlorhydrat vom Schmp.  $215^{\circ}$  (ber. 11.02% Cl, gef. 11.16% Cl), mit Pikrinsäure ein öliges Pikrat, mit salpetriger Säure eine feste Nitrosoverbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei  $120^{\circ}$  schmilzt.

0.1274 g Sbst.: 9.8 ccm N ( $22^{\circ}$ , 762 mm).

$C_{18}H_{22}O_3N_2$ . Ber. N 8.92. Gef. N 8.92.

#### *o*- $\gamma$ -Phenoxypropyl-benzylamin (VII).

Die Darstellung des *o*- $\gamma$ -Phenoxypropyl-benzonitrils (VI) mit Chinolin als Ausgangsmaterial ist bereits früher<sup>13)</sup> geschildert worden; sie ist ziemlich langwierig, da sie in sechs Etappen verläuft und hat eine sehr wesentliche Erleichterung nur durch die kürzlich<sup>14)</sup> mitgeteilte Beobachtung erfahren, wonach sich Chinolin auch in größeren Mengen bei Gegenwart von Nickelverbindungen zu völlig einheitlichem Tetrahydro-chinolin hydrieren läßt.

Auch beim *o*- $\gamma$ -Phenoxypropyl-benzonitril versagt diese Hydrierungsmethode nicht. In Dekalin-Lösung nimmt das Produkt recht lebhaft schon bei  $115^{\circ}$  Wasserstoff auf, wobei die Reaktion allerdings nicht ganz bis zu Ende verläuft. Man verdünnt mit Äther, filtriert vom Katalysator, fällt die basischen Produkte mit ätherischer Salzsäure, filtriert, löst den Niederschlag in Wasser, setzt Alkali zu, äthert das abgeschiedene Öl aus, trocknet und fraktioniert. Unter 18 mm erhält man bis  $220^{\circ}$  einen ganz kleinen Vorlauf, von  $225$ — $245^{\circ}$  (Hauptmenge bei  $230^{\circ}$ ) das Phenoxypropyl-benzylamin in 30% Ausbeute als farbloses, in der Vorlage sehr bald erstarrendes Öl und in gleichfalls 30% Ausbeute einen dunklen dick-ölgigen Rückstand, der sich nicht ohne Zersetzung destillieren läßt, im wesentlichen wohl aus dem sekundären Amin  $C_6H_5O \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot OC_6H_5$  besteht und den wir fürs erste nicht weiter untersucht haben.

Das *o*- $\gamma$ -Phenoxypropyl-benzylamin geht beim nochmaligen Destillieren unter 18 mm völlig konstant bei  $230^{\circ}$  über, erstarrt schnell zu einer aus farblosen Nadeln bestehenden Krystallmasse und schmilzt bei  $55^{\circ}$ . Es riecht schwach ammoniakalisch, zieht an der Luft Kohlensäure an und löst sich kaum in Wasser.

0.0825 g Sbst.: 0.3385 g  $CO_2$ , 0.0825 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{19}ON$ . Ber. C 79.62, H 7.94.

Gef. » 79.80, » 7.98.

Das Chlorhydrat ist in Alkohol leicht löslich und wird auch von Wasser ziemlich leicht aufgenommen, durch Salzsäure-Zusatz aber wieder ausgefällt. Es schmilzt bei  $154^{\circ}$ . Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in hellgelben glänzenden Nadeln vom Schmp.  $171^{\circ}$ .

0.1076 g Sbst.: 11 ccm N ( $19^{\circ}$ , 768 mm).

$C_{22}H_{22}O_3N_4$ . Ber. N 11.92. Gef. N 11.9.

#### *o*- $\gamma$ -Chlorpropyl-benzylamin (VIII).

Die richtige Verseifung der Phenoxygruppe ist an sehr enge Temperaturbedingungen gebunden: im Druckrohr bei  $100^{\circ}$  führt auch 5-stündige Einwirkung von überschüssiger konz. Salzsäure zu keiner nachweisbaren Ablösung des Phenylrestes, über  $140^{\circ}$  findet leicht eine tiefgreifende Zer-

<sup>13)</sup> B. 45, 3388 [1912].

<sup>14)</sup> B. 55, 3779 [1922].

setzung statt; glatt zum Ziele kommt man aber, wie wir nach etlichen Vorversuchen fanden, wenn man die 5-fache Menge Salzsäure anwendet und 3 Stdn. bei 130° bleibt: man entzieht dem nur schwach braun gefärbten Rohrinhalt das Phenol mit Äther, dampft ein und erhält in fast theoretischer Ausbeute das Chlorhydrat des Chlorpropyl-benzylamins als schwach gelben krümeligen Rückstand, der sich leicht in Wasser und Alkohol löst und aus Alkohol mit Äther in farblosen Flocken vom Schmp. 172° gefällt wird.

0.0933 g Sbst.: 0.1866 g CO<sub>2</sub>, 0.0618 g H<sub>2</sub>O. — 0.1360 g Sbst.: 0.1790 g Ag Cl.  
 C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. C 54.54, H 6.87, Cl 32.22.  
 Gef. » 54.60, » 7.41, » 32.56.

Die gechlorte Base selber ist, wenn man sie aus dem Salz in der Kälte in Freiheit setzt, ohne Wärmezufuhr einige Zeit beständig. Nimmt man sie — sie stellt ein farbloses Öl dar — in Äther auf und setzt Pikrinsäure zu, so erhält man das in kaltem Alkohol schwer lösliche Pikrat, das aus Alkohol in derben Nadeln vom Schmp. 175° (nach geringem vorhergehenden Sintern) anschießt.

0.0954 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 750 mm). — 0.0828 g Sbst.: 0.0282 g Ag Cl.  
 C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>Cl. Ber. N 13.58, Cl 8.59.  
 Gef. » 13.70, » 8.43.

#### *asymm.* Homo-tetrahydro-isochinolin (IV).

Versetzt man das in Wasser gelöste salzsaure Chlorpropyl-benzylamin mit überschüssiger verd. Lauge, erwärmt 15 Min. auf dem Wasserbade und leitet Wasserdampf durch, so verflüchtigt sich, ohne daß das wäßrige Destillat eine Trübung zeigt, eine in Wasser leicht lösliche organische Base, während im Rückstand in geringer Menge ein dickes Öl, vermutlich das Produkt extramolekularer Alkylierung von Chlorpropyl-benzylamin, zurückbleibt. Man säuert das Destillat an, konzentriert auf ein kleines Volum, macht stark alkalisch und äthert erschöpfend aus. Das neue Produkt bleibt nach dem Abäthern als ein auch bei starker Kühlung nicht erstarrendes Öl zurück, siedet unter 17 mm bei 120°, ist farblos, riecht ähnlich wie Tetrahydro-isochinolin, bedeckt sich an der Luft allmählich mit einer Kruste von Carbonat und wird von Wasser ziemlich leicht gelöst.

0.1019 g Sbst.: 0.3028 g CO<sub>2</sub>, 0.0836 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 81.57, H 8.90.  
 Gef. » 81.1, » 9.18.

Gegen eiskaltes Permanganat in schwefelsaurer Lösung ist die Base einige Augenblicke beständig. Mit Salzsäure liefert sie ein festes, aber an der Luft sehr schnell zerfließendes Chlorhydrat. Das zugehörige Platinsalz fällt zuerst als dickes Öl aus, das sich aber allmählich, schneller beim Reiben, in ein Krystallpulver vom Schmp. 192° verwandelt. Mit Natriumnitrit in saurer Lösung entsteht eine zuerst ölige Fällung, die nach 2-tägigem Stehen restlos erstarrt und sofort rein ist. Der Schmp. (72—74°) erleidet nach dem Umkrystallisieren aus verd. Holzgeist keine wesentliche Änderung (73—74°).

0.1086 g Sbst.: 15 ccm N (18°, 750 mm).  
 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 15.9. Gef. N 15.7.

Beim Erwärmen mit 1 Mol. wäßrigem Alkali und etwas mehr als 2 Mol. Jodmethyl geht die Base bald in Lösung; man dampft die Hauptmenge des Wassers in luftverdünntem Raum ab und setzt etwas konz. Alkali zu, wobei eine schöne Krystallfällung erfolgt. Man filtriert über Glaswolle, trocknet an der Luft, zieht mit warmem Alkohol aus, fällt mit Äther und krystallisiert das quartäre Jodid, das sich sowohl in Wasser als auch in Alkohol leicht löst, aus wenig Alkohol um. Es schmilzt bei 182° und enthält, wie die Analyse zeigt, zwei Kohlenstoffatome mehr als die Ausgangsbasis.

0.1308 g Sbst.: 0.1014 g AgJ.

$C_{12}H_{18}NJ$ . Ber. J 41.87. Gef. J 41.9.

Die intramolekulare Alkylierung von *o*- $\gamma$ -Chlorpropyl-benzylamin führt demnach zweifellos zu einer gesättigten sekundären Ringbase vom Tetrahydro-isochinolin-Charakter, in welcher lediglich das von vornherein so gut wie sichere Vorhandensein einer unverzweigten Trimethylen-Kette noch durch Abbau exakt bewiesen werden muß.

## 98. Alfred Coehn und Gerhard Jung: Zum Mechanismus photochemischer Vorgänge, IV.: Das Verhalten trocknen Chlor-Knallgases im ultravioletten Licht.

(Eingegangen am 26. Januar 1923.)

In der vorigen Mitteilung<sup>1)</sup> war gezeigt worden, daß ein sehr reines und sehr weitgehend getrocknetes Gemisch von Chlor und Wasserstoff im sichtbaren Licht sich nicht vereinigt. Es war die Frage offen geblieben, ob bei Aufnahme der strahlenden Energie in Form größerer Quanten der Reaktionswiderstand, welcher die Vereinigung der Komponenten des Systems hindert, auch ohne Mitwirkung des Wassers überwunden werden kann.

Dazu wurde jetzt nach der beschriebenen Methode ein reines und trocknes Gemisch der beiden Gase hergestellt und in der aus Fig. 2 der vorigen Mitteilung ersichtlichen Weise für jede Versuchsreihe in drei Quarzröhren eingeschmolzen. Die Ergebnisse der Belichtung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Der erste Versuch ist eine Wiederholung des früheren und diente lediglich zur Kontrolle des Gemisches auf Reinheit und Trockenheit. Die Belichtung des im sichtbaren Licht sich nicht vereinigenden Gemisches mit der Quarzlampe ergab quantitative Vereinigung; bei geringem Überschuß von Wasserstoff in der Ausgangsmischung war das Chlor ohne Rest in Chlorwasserstoff übergegangen.

Diese quantitative Vereinigung ist besonders bemerkenswert. Sie steht im Einklang mit dem in der vorigen Arbeit mitgeteilten Befunde, daß sehr weitgehend getrockneter Chlorwasserstoff im ultravioletten Licht nicht merklich zersetzt wird im Gegensatz zu feuchtem Chlorwasserstoff, der im ultravioletten Licht bis zu einem photochemischen Gleichgewicht, d. i. einem von beiden Seiten her erreichbaren stationären Zustande zerfällt, der bei 4% Zersetzung liegt.

<sup>1)</sup> B. 56, 458 [1923].