

Diphenyl- α -naphthenyl-amidin, $C_{10}H_7 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$, bildet sich aus Carbodiphenylimid und α -Naphthylmagnesiumbromid in einer Ausbeute von ca. 60% der theoretischen. Es fiel in Übereinstimmung mit den Angaben von Bössneck¹⁾ aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 184° aus. Die Base bildet ein gut krystallisierendes Chlorhydrat, das bei 232° schmilzt, sich in Alkohol leicht löst, in Wasser aber zerfällt. Aus Alkohol-Äther setzt es sich in wasserhellen, spießigen Krystallen ab.

0.226 g Sbst.: 0.0903 g AgCl.

$C_{23}H_{18}N_2 \cdot HCl$. Ber. Cl 9.90. Gef. Cl 9.88.

Phenylcyanamid und Phenylmagnesiumbromid.

Die gut getrocknete Benzollösung von 5 g Phenylcyanamid wurde in die ätherische Lösung von 1.8 g Magnesium mit 13 g Brombenzol (1½ Mol. entsprechend) unter Kühlung langsam eingegossen, die Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Eiswasser behandelt. Nachdem die Flüssigkeit alsdann behufs Lösen der Magnesiumverbindung mit Ammoniak und Salmiak versetzt war, wurde sie mit Äther extrahiert. Der Auszug lieferte nur etwa 1 g festes Produkt; dasselbe fiel aus Alkohol in farblosen Nadeln aus, die bei 112° schmolzen und sich identisch erwiesen mit Phenyl-benzenylamidin²⁾, $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$.

0.200 g Sbst.: 25.9 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{13}H_{12}N_2$. Ber. N 14.28. Gef. N 14.39.

Auch die Einwirkung von Naphthylmagnesiumbromid auf Phenylcyanamid verläuft wenig glatt. Zwar konnten wir das erwartete Phenyl- α -naphthenylamidin³⁾ vom Schmelzpunkt 128° isolieren, die entstandene Menge war aber eine geringe.

610. George Mc. Phail Smith: Erwiderung an Alfred Coehn.

(Eingegangen am 4. Oktober 1907.)

In bezug auf eine von mir über NH_4 -Amalgam angeführte Arbeit¹⁾ schreibt Alfred Coehn²⁾: »Ich kann nach dem oben Gesagten nicht zugeben, daß erst dies [Austausch zwischen dem NH_4 -Radikal des NH_4 -Amalgams und Barium- resp. Kaliumionen der Salzlösung] der endgültige Beweis [der metallischen Natur des Ammoniums] sein würde, und Hr. Smith hätte von

¹⁾ Diese Berichte **16**, 642 [1883].

²⁾ Beilstein IV, 841.

³⁾ ebenda 955.

⁴⁾ Diese Berichte **40**, 2941 [1907].

⁵⁾ Ibid. **40**, 3192 [1907].

diesem Gesichtspunkte aus den Versuch spären können.« Hr. Coehn selber hatte doch früher¹⁾ »Um jeglichem — (wie er jetzt schreibt) auch nicht berechtigtem . . . Einwände in dieser Richtung [d. h. Reduktion von Kupfer durch aus NH_4 -Amalgam entstehenden naszierenden Wasserstoff] zu begegnen, — auch solche Metalle, die überhaupt nicht durch Wasserstoff aus einer Lösung reduziert werden können, durch Ammoniumamalgam reduziert, Cadmium und Zink.« Das hat mir, wie er richtig bemerkt, nicht genügt: und früher schrieb auch er²⁾ folgendes: »Ammoniumamalgam zersetzt sich, und es ist denkbar, daß die Kupferreduktion von dem bei der Zersetzung entstehenden Wasserstoff herrührt.« Hr. Coehn vernachlässigte damals die Tatsache — und er vernachlässigt sie noch —, daß nach Le Blanc³⁾ bei Gegenwart von Quecksilber atomistischer Wasserstoff instande ist, Zink aus Zinkchloridlösung zu reduzieren. Ferner möchte ich noch zufügen, daß bei Zimmertemperatur auf elektrolytischem Wege erzeugtes sogenanntes NH_4 -Amalgam so gut wie gar kein NH_4 enthält; es ist vielmehr eine emulsionsartige Mischung von Hg , NH_3 und gasförmigem Wasserstoff.

Außerdem scheint Coehns Arbeit Moissan auch nicht überzeugt zu haben. Denn in einer späteren Arbeit⁴⁾ behauptet dieser, daß die Substanz gar kein NH_4 -Radikal enthält, sondern daß es vielmehr eine ammoniakalische Quecksilberwasserstoffverbindung darstellt. Diese Behauptung konnte ich gelegentlich widerlegen.

In einer anderen Richtung aber muß ich Hrn. Coehn Recht geben. Denn die Tatsache, »daß bei genügend tiefer Temperatur durch NH_4 -Amalgam Barium-Amalgam sich erzeugen läßt,« hatte er in einer von mir leider übersehenen Notiz⁵⁾ bereits mitgeteilt. Wegen seiner quantitativen Natur ist mein diesbezüglicher Versuch aber doch von Interesse. In derselben Notiz gibt Hr. Coehn an, daß NH_4 -Amalgam sich nicht erzeugen läßt durch Einwirkung von Barium-Amalgam auf NH_4Cl -Lösung. Dies ist unrichtig, denn ich übergieß 1 ccm 0.35-prozentiges Barium-Amalgam mit 5 ccm gesättigter NH_4Cl -Lösung, und nach $1\frac{1}{2}$ Stunden bei Zimmertemperatur hatte sich das Amalgam auf 2.5 ccm aufgebläht.

Urbana, Illinois, September 1907.

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **25**, 430 [1900].

²⁾ Ibid. **25**, 434 [1900]. ³⁾ Ztschr. für physikal. Chem. **5**, 476 f. [1890].

⁴⁾ Bull. soc. chim. [3] **27**, 714 [1902].

⁵⁾ Ztschr. für Elektrochem. **8**, 591 [1902].