

Rückflußkühler zum Sieden, läßt erkalten und fügt vorsichtig so viel Wasser hinzu, bis ein weiterer Zusatz Trübung hervorrufen würde. Es bildet sich ein schwach bräunlich gefärbter Niederschlag, den man aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Das Kombinationsprodukt 3.5-Dimethyl-2-phenyl-4-benzyl-*o*-carbonsäure[pyrazol] bildet schöne, glasklare Krystalle. Sein Schmelzpunkt liegt bei 217—218°. Es löst sich in Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, in verdünnten ätzenden und kohlensaurer Laugen und in Ammoniak, schwierigst in siedendem Wasser und so gut wie gar nicht in Äther.

0.1421 g Sbst.: 11.4 ccm N (17.2°, 731 mm).

$C_{19}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 9.1. Gef. N 9.08.

26. J. D'Ans: Zwei neue Calcium-ammonium-sulfate.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 31. Dezember 1906.)

In der kurzen Notiz über Ammoniumsungenit¹⁾ habe ich diesem Calciumammoniumsulfat die Zusammensetzung des Kaliumsalzes $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ wieder zugeschrieben, im Gegensatz zur Auffassung von Bell und Faber²⁾, die eine Formel mit 2 Mol. Wasser annehmen.

Die weitgehende Analogie der Kalium- und Ammoniumsalze veranlaßte mich, nun auch ein dem Kaliumpentacalciumsulfat $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$ ³⁾, analoges Ammoniumsalz zu suchen.

Die Zusammensetzung der Lösung, in welcher dieses Salz entstehen mußte, war von vornherein gegeben, ebenso mußte man, wie beim Kaliumsalz, zu seiner Darstellung möglichst hohe Temperaturen wählen.

Entsteht tatsächlich bei höheren Temperaturen eine Verbindung der Formel $(NH_4)_2SO_4 \cdot 5CaSO_4 \cdot H_2O$, so muß sich das Existenzgebiet dieses Salzes, bei der Bestimmung der Löslichkeit von Gips in Ammoniumsulfatlösungen, zwischen das $(NH_4)_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ - und das Gips-Feld einschieben.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3326 [1906].

²⁾ The Journ. of Phys. Chemistry **10**, 119—122 [1906]. Chem. Centralbl. **1906**, I, 1689.

³⁾ van't Hoff, Sitzungsber. der preuß. Akad. der Wissensch. **1904**, 935.

Wenn wir daher die Grenzlösung Syngenit-Gips, die sich mit der Temperatur in ihrer Zusammensetzung nur wenig ändert, mit Gips kochen, so muß das Ammoniumpentacalciumsulfat auftreten. Dieser Versuch gelang. Eine 35-prozentige $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung wurde mit Gips in einem Kolben mit Steigrohr zum Sieden erhitzt. Schon nach kurzem Kochen erschien das neue Doppelsalz, erkennbar an seiner dem Kaliumsalz ganz analogen Krystallform, die hier nur etwas flächenreicher entgegentritt.

Bei einer zweiten Darstellung des Salzes erhielt ich Krystalle, vielleicht Pentagonododekaeder, die ein drittes Doppelsalz von Calcium- und Ammoniumsulfat darstellen.

Folgende Methode der Darstellung für beide Salze ergab uns recht befriedigende Resultate.

Eine 30-prozentige Ammoniumsulfatlösung wird mit Gips bis zum Verschwinden des Anhydrites gekocht. Das gebildete Pentasalz wird abgesaugt, rasch mit Wasser, 50-prozentigem Alkohol, Alkohol und Äther gewaschen. Stark lichtbrechende Prismen.

Glühverlust $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 17.61, 17.97. SO_4 69.02.

$(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. 18.08, » 69.36.

Das zweite Doppelsalz, das sich als ein anhydrisches Ammonium-dicalciumsulfat herausstellte, wird beim Kochen von Gips in einer 40-prozentigen Ammoniumsulfatlösung erhalten. Gewaschen wird es wie das Pentacalciumsalz.

Glühverlust $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 32.79, 31.9, 32.37. SO_4 69.9.

$(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$. Ber. 32.68, » 71.24.

Dieses Doppelsalz ist möglicherweise labil, da es bei einem etwa 8 Tage dauernden Versuch allmählich in Pentasalz und Syngenit zerfiel. Es ist daher zweckmäßig, bei der Darstellung des Dicalciumsulfates nicht allzulange zu erwärmen und den etwa nicht umgewandelten Rest von Anhydrit vom sehr schweren Doppelsalz mit der warmen Mutterlauge abzuschlämmen.

Daß sich die beiden Salze mit Wasser spalten, braucht kaum erwähnt zu werden. Das Dicalciumsalz bildet in seiner abgekühlten Mutterlauge naturgemäß Syngenit. Es sei noch erwähnt, daß Ditte¹⁾ ein Kalium- und ein Rubidiumsalz der Formel K_2 (bezw. Rb_2) $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erhielt — Salze, die also abgesehen vom Wassergehalt, dieselbe Zusammensetzung wie unser Dicalciumammoniumsulfat besitzen.

Der Widerspruch zwischen diesen Formeln und der des Dicalciumammoniumsulfates wäre noch aufzuklären. Von van't Hoff²⁾ wurde das von Ditte erwähnte Kaliumsalz nicht wieder erhalten.

¹⁾ Compt. rend. 84, 86—88 [1877].

²⁾ l. c.

Die Existenzbedingungen der Ammoniumcalciumsulfate sollen weiter untersucht werden.

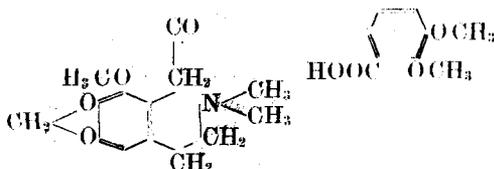
Hrn. cand. chem. O. Schreiner sage ich für seine freundliche Unterstützung meinen besten Dank.

27. Martin Freund: Untersuchungen über das Narcein.

[Dritte Mitteilung, aus dem chemischen Laboratorium des physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.]

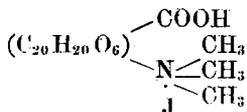
(Eingegangen am 20. Dezember 1906.)

Vor längerer Zeit habe ich in Gemeinschaft mit G. B. Frankfurter¹⁾ für das im Opium enthaltene Narcein die Formel $C_{23}H_{27}NO_8$ aufgestellt und dem Alkaloid auf Grund eingehender Untersuchungen die Konstitution



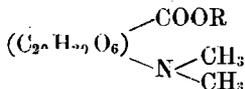
zuerteilt.

Dem tertiären Charakter der Base entsprechend, lieferte dieselbe ein Jodmethylat, welchem ich die Formel



zuschrieb.

Beim Digerieren des Alkaloids mit Alkoholen und Salzsäure trat Veresterung der Carboxylgruppe unter Bildung der Verbindungen:



ein.

Wurde das Natriumsalz des Narceins in Äther suspendiert und mit Halogenalkyl behandelt, so entstanden Körper, deren Bildung wir,

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 20.