

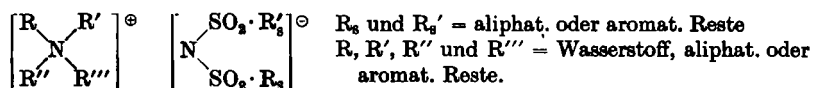
82. Franz Runge, Hans-Joachim Engelbrecht und Helmut Franke¹⁾: Disulfimide als Reagenzien für die Isolierung bzw. Charakterisierung basischer organischer Stickstoffverbindungen

[Aus dem Institut für technische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und dem Forschungslaboratorium des VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben]

(Eingegangen am 17. Januar 1955)

Disulfimide bilden gut kristallisierende Verbindungen mit organischen Aminen, die sich für die Charakterisierung, Isolierung und analytische Bestimmung organischer Basen eignen.

Bei der Beschäftigung mit den von Gerhardt²⁾ entdeckten Disulfimiden³⁾ stellten wir fest, daß sie in der Mehrzahl der Fälle mit organischen Aminen gut kristallisierende Verbindungen der allgemeinen Formel bilden:



Auch die quartären Ammoniumsalze kristallisieren in der Mehrzahl der Fälle gut, was bei verschiedenen anderen Salzen (z. B. Halogeniden oder Sulfaten) nicht der Fall ist.

Die Verwendung der Disulfimide als Reagenzien auf Amine weist gegenüber den bereits bekannten Charakterisierungsmethoden, etwa mit Pikrinsäure, Pikrolonsäure, Überchlorsäure usw., verschiedene Vorteile auf: Disulfimidsalze besitzen fast immer einen scharfen Schmelzpunkt, kristallisieren gut und sind nicht hygroskopisch; ihre Löslichkeit ist je nach der Art des verwendeten Disulfimides recht verschieden; sie sind für die quantitative Analyse besonders gut geeignet, da mit einem Disulfimid neue Elemente oder Atomgruppen in das Molekül eingeführt werden können, so daß außer C, H und N auch Halogene, S, OH-Gruppen, Acetylgruppen u. a. bestimmt werden können. Ein quantitatives Abtrennen von Basen aus irgendwelchen (technischen) Gemischen gelingt bei Verwendung eines Disulfimides, das mit den betreffenden Basen schwer lösliche Salze bildet. Aber auch die Trennung mehrerer Amine voneinander ist möglich, wenn sich die Löslichkeiten ihrer Disulfimidsalze genügend unterscheiden, was man wiederum durch Verwendung der richtigen Disulfimide in der Hand hat.

Möchte man die freie Base gewinnen, so braucht man nur das entsprechende Disulfimidsalz mit Alkalilauge aufzukochen. Dabei erhält man sowohl die Base als auch das Alkalisalz des Disulfimides (bzw. nach dem Ansäuern dieses selbst) in quantitativer Ausbeute.

Die Arbeitsweise unserer Bestimmungs- und Trennungsmethode ist außerordentlich einfach: man bringt das Alkalisalz des Disulfimides bei erhöhter Temperatur mit dem in Wasser, Alkohol, Aceton (oder einem Gemisch dieser Lösungsmittel) gelösten Ammoniumsalz (z. B. Chlorid) zusammen. Liegt die

¹⁾ Dissertat. Halle (S.), 1955. ²⁾ Traité de chimie organique, Bd. III, S. 75 [1854].

³⁾ F. Runge, H.-J. Engelbrecht, G. Preusser, Chem. Ber. 86, 1571 [1953].

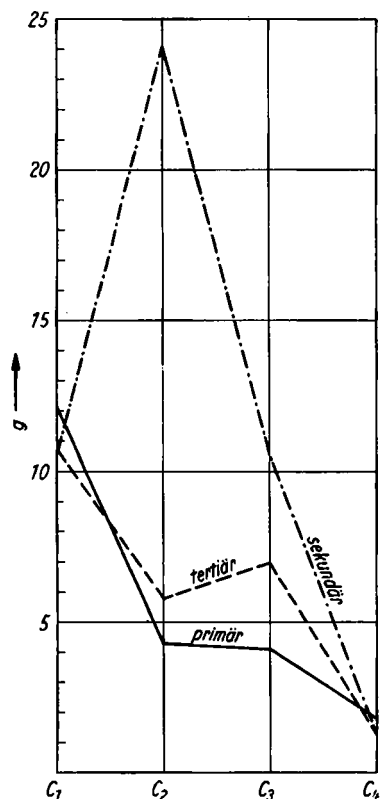
freie Base vor, so läßt man sie am besten in einem organischen Lösungsmittel wie Äther mit dem freien Disulfimid reagieren, wobei das Salz sofort ausfällt und in den allermeisten Fällen durch einmaliges Umkristallisieren aus Wasser oder Alkohol als analysenreines Produkt erhalten werden kann.

Für die Darstellung verschiedener Disulfimide mit aliphatischen, aromatischen oder verschiedenartigen Resten liegen Vorschriften⁴⁾ vor, die von uns teilweise abgeändert und ergänzt worden sind¹⁾.

Die Löslichkeiten der Disulfimidsalze wurden so ermittelt, daß bei festgelegter Temperatur die Konzentration der gesättigten Lösung bestimmt wurde.

Tafel 1 gibt eine Übersicht über die von uns hergestellten Disulfimide bzw. deren Natriumsalze und ihre Schmelzpunkte, ferner über die Anilinsalze mit ihren Schmelzpunkten und ihre Löslichkeit. Die Salze sind nach absteigender Löslichkeit geordnet.

Wir haben eine große Anzahl Disulfimidverbindungen mit organischen Basen hergestellt und ihre Schmelzpunkte und Wasserlöslichkeiten bestimmt. Die Tafel 2 enthält die Salze aus Diphenyl-disulfimid und aliphatischen Aminen. Wie man sieht, schwankt die Löslichkeit der Salze ziemlich stark, so daß hier eine Auftrennung eines Amingemisches in seine Komponenten gelingt. — Überraschend ist der Wechsel der Löslichkeit bei den Salzen primärer, sekundärer und tertiärer Amine (Abbild. 1). Tafel 3 enthält die 4.4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid-Salze von aromatischen Aminen. Sie sind durchweg sehr schwer löslich, so daß für die



Abbild. 1. Löslichkeit von Salzen aliphatischer Amine (C₁–C₄) mit Diphenyl-disulfimid (Angabe in g/100 g Wasser; $t = 20 \pm 1^\circ$)

Zerlegung eines Komponentengemisches andere Disulfimide ausgesucht werden müßten, deren Salze größere Löslichkeitsunterschiede zeigen.

Von besonderem Wert scheinen uns die gut kristallisierten Verbindungen zahlreicher Heterocyclen zu sein (Tafel 4), die mit anderen Reagenzien nicht so bequem zu fassen sind. — Die Reaktion mit Alkaloiden^{*)} ist dagegen un-

⁴⁾ S. z. B. B. Helferich u. H. Grünert, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 1131 [1940]; B. Helferich u. H. Flechsig, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 532 [1942].

^{*)} Für die Überlassung von Mustern zahlreicher Alkaloide sind wir der Fa. E. Merck, Darmstadt, sehr dankbar.

Tafel 1. Hergestellte Disulfimide und Löslichkeit ihrer Anilinsalze in Wasser ($t = 20 \pm 1^\circ$)

Disulfimid (bzw. Natriumsalz)	Schmp. *)	Anilinsalz	Schmp. *)	Löslichkeit g/100 g Wasser
Dimethyl-disulfimid	152–153°	farbl. Nadeln aus Aceton-Äther	139–141°	größer als 57.5
Diäthyl-disulfimid-natrium .	158–159°	farbl. Krist. aus Aceton-Benzol	113–115°	größer als 48.2
Dibutyl-disulfimid	84–85°	farbl. Krist. aus Benzol-Petrol-äther	74–75°	19.32
Methyl-phenyl-disulfimid . . .	141–142°	farbl. Krist. aus Aceton-Benzol	139–140°	15.02
Methyl-[4-chlor-phenyl]-disulfimid-natrium	254–255° (242–244°)	farbl. Nadeln aus Aceton-Benzol	131–132°	6.87
4.4'-Dioxy-diphenyl-disulfimid-natrium	> 360° (> 360°)	farbl. Nadeln aus Wasser	203–204° (184–186°)	1.75
Phenyl-benzyl-disulfimid-natrium	226–227° (225–226°)	farbl. Nadeln aus Wasser	156°	1.32
Diphenyl-disulfimid-natrium	314–316° (327–329°)	farbl. Nadeln aus Wasser	176°	1.09
4-Chlor-diphenyl-disulfimid-natrium	278–280° (286–287°)	farbl. Nadeln aus Wasser	149°	0.973
[4-Methyl-phenyl]-benzyl-disulfimid	176–177°	farbl. Nadeln aus Wasser	155°	0.849
Methyl-phenyl-disulfimid . . .	141–142°	farbl. Krist. aus Aceton-Benzol	139–140°	0.683
Dibenzyl-disulfimid	160–161°	farbl. flache Spieße aus Wasser	162°	0.518
4.4'-Diacetylamino-diphenyl-disulfimid	282–284°	farbl. Nadeln aus Wasser	266°, Zers. (262°, Zers.)	0.502
4.4'-Dimethyl-diphenyl-disulfimid-natrium	170–171°	farbl. lange Nadeln aus Wasser	186°	0.452
Phenyl-[4-chlor-3-nitro-phenyl]-disulfimid-natrium . .	281–283° (221–222°)	schwach gelbliche Kristalle aus Wasser	141–142°	0.422
[4-Chlor-phenyl]-[3-nitro-phenyl]-disulfimid	177–178°	farbl. flache Spieße aus Wasser	182°	0.314
4.4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid-natrium	> 360°, Zers. (298–300°)	farbl. Nadeln aus Wasser	174°	0.265

*) Die Schmelzpunkte unter ca. 230° wurden in einem mit Schwefelsäure beschickten Apparat zur Schmelzpunktbestimmung nach Thiele, die über ca. 230° in einem Schmelzpunktblock, die in () stehenden im Mikro-Schmelzpunktapparat nach Boetius gemacht; alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Dies gilt für die gesamte Arbeit.

Fortsetzung von Tafel 1

Disulfimid (bzw. Natriumsalz)	Schmp. ^{*)}	Anilinsalz	Schmp. ^{*)}	Löslichkeit g/100 g Wasser
3.3'-Dinitro-diphenyl-disulfimid-natrium	250–252° (260–261°)	farbl. Nadeln aus Wasser	183°	0.261
3.4.3'.4'-Tetrachlor-diphenyl-disulfimid-natrium	>360° (296–297°)	farbl. Blättchen aus 50-proz. Methanol	175°	0.074
2.5.2'.5'-Tetrachlor-diphenyl-disulfimid-natrium	>360° (>360°)	farblose Nadeln aus 50-proz. Methanol	251–252°	0.052

Tafel 2. Salze verschiedener aliphatischer Amine mit Diphenyl-disulfimid und ihre Löslichkeiten in Wasser ($t = 20 \pm 1^\circ$)

Amin	verw. Lösgsm. b. d. Herst.	Salz	Schmp.	ausb. n %	Löslichkeit g/100 g Wasser
Methylamin	Wasser	farbl. Nadeln aus Wasser	175–176°	76.8	12.20
Dimethylamin	Wasser	farbl. Nadeln aus Wasser	159–160°	72.8	10.60
Trimethylamin	Wasser	farbl. Nadeln aus Wasser	163–164°	72.6	10.71
Äthylamin	Äther	farbl. Nadeln aus Wasser	210–211°	71.2	4.28
Diäthylamin	Äther	farbl. Nadeln aus Wasser	113–114°	76.2	24.12
Triäthylamin	Äther	farbl. Krist. aus Wasser	109–110°	80.6	5.84
n-Propylamin	Äther	farbl. Nadeln aus Wasser	185–186°	77.6	4.07
Di-n-propylamin	Äther	farbl. Nadeln aus Aceton-Äther	75–77°	90.3	10.64
Tri-n-propylamin	Äther	Nadeln aus Aceton-Äther	55–57°	86.4	6.96
n-Butylamin	Äther	farbl. Nadeln aus Wasser	165–166°	64.9	1.77
Di-n-butylamin	Äther	farbl. Krist. aus Aceton-Äther	79–81°	56.3	1.21
Tri-n-butylamin	Äther	farbl. Nadeln aus Äther	51–53°	71.0	1.29
i-Hexylamin	Äther	farbl. Nadeln aus Wasser	172–173°	75.4	1.66
Di-i-hexylamin	Äther	farbl. Nadeln aus Aceton- Äther	55–57°	71.3	0.46
n-Octylamin	Äther	farbl. Nadeln aus Aceton-Äther	135–136°	86.8	0.47 ^{*)}

*) $t = 25 \pm 1^\circ$.

Fortsetzung von Tafel 2

Amin	verw. Lösgsm. b. d. Herst.	Salz	Schmp.	Ausb. in %	Löslichkeit g/100 g Wasser
Di- <i>n</i> -octylamin	Methanol- Wasser	farbl. Nadeln aus Äther	65–66°	69.7	0.13 ^{*)}
<i>n</i> -Dodecylamin	Äther	farbl. Nadeln aus Äther	102–103°	89.2	0.05 ^{*)}
Di- <i>n</i> -dodecylamin	Äther	farbl. flache Spieße aus Aceton-Wasser	85–86°	88.5	0.00 ^{*)}
<i>n</i> -Hexadecylamin	Äthanol	farbl. Nadeln aus Äthanol- Äther	84–86° (unscharf)	44.6	0.01 ^{*)}
<i>n</i> -Octadecylamin	Äther	farbl. Krist. aus Äther	76–78° (unscharf)	52.1	0.01 ^{*)}
Di- <i>n</i> -octadecylamin . .	Methanol- Äther	farbl. Krist. aus Methanol- Äther	94–95°	85.6	0.00 ^{*)}

befriedigend (Tafel 5). Eine Salzbildung bleibt in vielen Fällen wegen mangelnder Basenstärke oder infolge sterischer Hinderung unvollkommen.

Sehr zu bewähren scheint sich aber unsere Charakterisierungsmethode sowohl für qualitative als auch für quantitative Bestimmungen auf dem Gebiete der Arzneimittel, worüber an anderer Stelle berichtet wird. Von Interesse sind sicher auch Disulfimidsalze von Aminosäuren⁵⁾, von denen wir eine Reihe untersucht (Tafel 6) und neben den Schmelzpunkten auch die Löslichkeiten in Wasser und Aceton ermittelt haben; manche Salze sind in Wasser leicht, in Aceton dagegen schwer löslich. Da sich die Löslichkeiten hier stärker unterscheiden, kann man durchaus an eine Trennung von Aminosäuren durch fraktionierte Kristallisation der Sulfimidsalze denken, ebenso an eine chromatographische Aufteilung solcher Salzgemische.

Beschreibung der Versuche

1. Salz aus Anilin und Methyl-phenyl-disulfimid. Ansatz: 10.0 g Methyl-phenyl-disulfimid in 250 ccm Äther, 3.9 g Anilin in 25 ccm Äther. Beim Zusammengeben beider Lösungen fällt das Salz sofort kristallin an. Es wird abgesaugt, aus Aceton-Benzol umkristallisiert und bei 100° getrocknet. Farblose Kristalle vom Schmp. 139 bis 140°. Ausb. 12.3 g (88.1% d.Th.).

$C_6H_7N \cdot C_7H_9O_4NS_2$ (328.4) Ber. S 19.5 Gef. S 19.5 (Carius)

2. Salz aus Trimethylamin und Diphenyl-disulfimid. Ansatz: 10.0 g Diphenyl-disulfimid-natrium in 30 ccm Wasser, 3.3 g Trimethylamin-hydrochlorid in 10 ccm Wasser. Beide Lösungen werden auf ca. 80° erwärmt und dann vereinigt. Beim Abkühlen scheiden sich Kristalle aus, die aus Wasser umkristallisiert werden. Farblose Nadeln vom Schmp. 163–164°. Ausb. 8.1 g (72.6% d.Th., bez. auf Disulfimid-natrium).

$C_3H_9N \cdot C_{12}H_{11}O_4NS_2$ (356.5) Ber. S 18.0 Gef. S 18.2 (Carius)

⁵⁾ B. Helferich u. H. Grünert, Liebigs Ann. Chem. 545, 178 [1940].

Tafel 3. Salze verschiedener aromatischer Basen mit 4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid (bzw. Diphenyl-disulfimid*) und ihre Löslichkeiten in Wasser

Base	verw. Lösgm. bei d. Herst.	Salz	Schmp.	Ausbeute in %	Löslichkeit g/100 g Wasser	Temp.
Anilin	Wasser	farbl. Nadeln aus Wasser	174°	91.3	0.265	20 ± 1°
Äthylanilin	Äther	farbl. Nadeln a. Aceton-Äther	107–108°	92.4		
o-Toluidin	Äther	farbl. Nadeln aus Wasser	199–200°	86.7	0.133	22 ± 1°
p-Toluidin	Äther	farbl. Nadeln aus Wasser	192–193°	88.8	0.084	22 ± 1°
o-Aminophenol	Aceton	Nadelbüschel aus Aceton-Äther	176–177°	88.4	0.520	22 ± 1°
p-Aminophenol	Aceton	farbl. Blättchen aus Wasser	202–203°	90.5	0.721	22 ± 1°
o-Phenylendiamin**)	Wasser	farbl. Nadelbüschel aus Wasser	217–218° (216–220°)	85.7	0.163	22 ± 1°
m-Phenylendiamin**)	Methanol-Äther	Kristalle aus Methanol- Wasser	214–215° (212–214°)	80.9	0.113	22 ± 1°
p-Phenylendiamin**)	Methanol-Äther	farbl. Kristalle aus Methanol-Wasser	ab 230° Zers. (ab 273° Zers.)	88.1	0.037	22 ± 1°
Sulfanilsäure	Das Salz läßt sich	mit den hier angeführten	Methoden nicht	darstellen.		
Metanilsäure	Das Salz läßt sich	mit den hier angeführten	Methoden nicht	darstellen.		
Benzidin**)	Aceton	farbl. Kristalle aus Methanol-Äther	253–254° (ab 250°)	80.8		
Tetramethyl-benzidin**)	Aceton	farbl. Nadeln aus Methanol	210–211°	92.6		20 ± 1°
α-Naphthylamin	Äther	farbl. Nadelbüschel aus Aceton-Äther	176–177°	86.4	0.069	20 ± 1°
β-Naphthylamin	Aceton-Äther	farbl. Krist. a. Aceton-Äther	209–210°	94.3	0.034	20 ± 1°
α-Aminodekalin	Äther	farbl. Nadeln aus Aceton-Wasser	198–199°	60.9		
Phenylhydrazin	Äther	farbl. Nadeln aus Wasser	178–179°	92.8		25 ± 1°
Cyclohexylamin*)	Äther	farbl. Nadeln aus Wasser	233–235° (230–232°)	80.8	0.617	25 ± 1°
Dicyclohexylamin*) ...	Äther	farbl. Nadeln aus Methanol-Äther	142–143°	89.9	0.486	25 ± 1°

**) Umsetzung mit 2 Moll. Disulfimid.

Tafel 4. Salze verschiedener stickstoffhaltiger Heterocyclen mit 4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid und ihre Löslichkeiten in Wasser ($t=21 \pm 1^\circ$)

Base	verw. Lösgsm. bei d. Herst.	Salz	Schmp.	Aus- beute in %	Löslichkeit g/100 g Wasser
Pyridin	Aceton-Äther	farbl. Nadeln aus Wasser	170–171°	94.4	0.418
Piperidin	Aceton	farbl. Krist. aus Wasser	208–209°	50.0	0.094
α -Picolin	Aceton	farbl. Krist. aus Wasser	151–152°	88.2	0.610
α,α' -Lutidin	Aceton-Äther	farbl. Nadeln aus Aceton-Äther	151–152°	90.9	0.442
Lutidin-dicarbonsäure .	Aceton-Wasser	farbl. Nadeln aus Wasser	280–281° Zers. (280–282°)	69.5	0.089
Nicotin*)	Aceton	volumin. Krist. aus Aceton-Äther	ab 45° (ab 55°)	64.9	0.617
Nicotinsäure	Aceton-Wasser	farbl. Krist. aus Aceton	188–189°	89.9	0.649
Nicotinsäureamid	Aceton	farbl. Krist. aus Methanol	212–214° (214–216°)	96.3	0.286
2-Amino-pyridin	Äther	farbl. Nadeln aus Aceton-Äther	171–172°	95.7	0.161
Melamin	Aceton-Wasser	farbl. Nadeln aus Methanol	307–308° (ab 280°)	96.2	0.084
Kyanmethin	Aceton-Wasser	farbl. Nadeln aus Wasser	241–242° (241–243°)	90.0	0.125
Chinolin	Aceton	farbl. Krist. aus Aceton-Äther	190–191°	92.9	0.097
Isochinolin	Aceton	farbl. Nadeln aus Wasser	169–170°	90.9	0.093
Hydrochinolin	Äther	farbl. Nadeln aus Aceton-Äther	155–156°	96.4	0.123
Chinaldin	Äther	farbl. Nadeln aus Aceton-Äther	151–152°	94.3	0.193
Acridin	Aceton	gelbl. Nadeln aus Wasser	195–196°	42.2	0.024
Pyrrol	Setzt sich nach den hier angewandten Methoden nicht mit einem Disulfimid um.				
Pyrrolidin	Aceton-Wasser	farbl. Kristalle aus Wasser	238–239° (237–239°)	93.6	0.236
3-Methyl-pyrazol	Äther	farbl. Nadeln aus Wasser	134–135°	86.9	0.772
1,2,4-Triazol	Methanol	farbl. Nadeln aus Wasser	163–164°	78.2	1.612
3-Amino-1,2,4-triazol .	Methanol- Wasser	farbl. Krist. aus Wasser	165–166°	95.5	0.527
Benztriazol	Aceton	rosa Nadeln aus Wasser	145–146°	82.3	0.739
4,5-Dimethyl-imidazol .	Aceton-Äther	farbl. Nadelb. aus Aceton-Äther	119–120°	95.2	0.702
Isatin	Setzt sich nach den hier angewandten Methoden nicht mit einem Disulfimid um.				

*) s. Anm. Tafel 3.

Tafel 5. Übersicht über Salze verschiedener Alkaloide mit 4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid

Alkaloid	verw. Lösungsm. b. d. Herst.	Salz	Schmp.	Aus- beute in %
Ephedrin	Wasser	farbl. Nadeln aus Wasser	184–185°	93.1
Hordenin*)	Wasser	farbl. Krist. aus Aceton-Wasser	145–146°	84.7
Nicotin*)	Aceton	voluminöse Krist. aus Aceton-Äther	ab 45° (ab 55°)	64.9
Atropin	Aceton	farbl. Nadeln aus Aceton-Äther	145–146°	95.2
Hyoscyamin ...	Wasser	farbl. Nadelbüschel aus Aceton-Äther	123–125°	88.6
Scopolamin	Wasser	farbl. Krist. aus Aceton-Äther	104–105° unscharf (101–103°)	64.3
Cinchonin*)	Methanol	farbl. Krist. aus Aceton-Äther	ab 90° Zersetzung	93.5
Chinidin*)	Wasser	voluminöse Krist. aus Aceton-Äther	ab 80° Zersetzung	90.0
Papaverin	Wasser	farbl. Nadelbüschel aus Aceton-Äther	118–119° unscharf (116–118°)	86.5
Narcotin	Wasser	farbl. Krist. aus Aceton-Äther	ab 90° unter Zers. (ab 90°)	77.0
Hydrastinin	Wasser	farbl. Nadeln aus Aceton-Äther	139–140°	88.1
Berberin	Wasser	gelbl. Nadeln aus Methanol-Wasser	214–215° (216–217°)	85.6
Emetin*)	Wasser	farbl. Krist. aus Aceton-Äther	ab 135° (134–136°)	89.9
Yohimbin	Wasser	farbl. Krist. aus Aceton-Wasser	196–197°	86.1
Eserin	Wasser	farbl. Krist. aus Aceton-Wasser	77–79° unscharf (76–78°)	87.4
Pilocarpin	Wasser	zerfließliche Kristallmasse	läßt sich nicht bestimmen	91.5
Strychnin	Wasser	farbl. Krist. aus Aceton-Äther	ab 142° Zers.	85.7
Brucein	Äther- Chloroform	farbl. Krist. aus Aceton-Äther	143–146° unscharf	76.3
Sparteïn*)	Wasser	farbl. Krist. aus Aceton-Äther	ab 92° Zers. (ab 72° Zers.)	89.0

*) s. Anm. Tafel 3.

3. Salz aus Glycin und 4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid. Ansatz: 10.00 g 4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid in 50 ccm Aceton und 15 ccm Wasser, 2.05 g Glycin in 10 ccm Aceton und 20 ccm Wasser. Beide Lösungen werden vereinigt, und das Aceton wird verkocht. Die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle werden getrocknet und mit

Tafel 6. Salze verschiedener Aminosäuren mit 4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid und ihre Löslichkeiten in Wasser und Aceton ($t = 20 \pm 1^\circ$)

Aminosäure	verw. Lösgsm. bei d. Herst.	Salz	Schmp.	Ausbeute in %	Löslichkeit g/100 g Lösungsmittel Wasser Aceton
D,L-Serin	Wasser-Aceton	farbl. Nadeln aus Wasser	160–161°	70.8	20.07 1.31
L-Glutaminsäure	Wasser-Aceton	farbl. Kristalle aus Methanol-Wasser	186–187° (Zers.)	77.3	5.55 9.38
D,L-Alanin	Wasser-Methanol	farbl. Nadeln aus Wasser	174–178° (unscharf)	69.3	2.45 17.30
Glycin	Aceton-Wasser	farbl. Nadeln o. Blättchen aus Wasser	175–177°	51.8	1.87 21.9
D,L- α -Aminobuttersäure	Aceton-Wasser	farbl. Nadeln aus Wasser	186–187°	86.7	1.50 0.05
D,L-Valin	Wasser-Aceton	farbl. Kristalle aus Aceton- Wasser	164–165°	80.0	0.88 61.03
L-Histidin	Wasser	farbl. Nadeln aus Wasser	ab 165° Zers.	69.3	0.75 0.32
D,L-Leucin	Wasser-Aceton	farbl. Nadeln aus Wasser	168–170° (Zers.)	29.6	0.18 4.46

Äther ausgekocht. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser erhält man farblose Kristalle (manchmal Nadeln, manchmal Blättchen) vom Schmp. 175 bis 177°. Ausb. 12.5 g (51.8% d.Th.).

$C_2H_5O_2N \cdot C_{12}H_9O_4NCl_2S_2$
(441.3) Ber. S 14.5
Gef. S 14.5

4. Salz aus 1.2.4-Triazol und 4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid. Ansatz: 3.66 g 4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid in 30 ccm Methanol, 0.69 g 1.2.4-Triazol in 10 ccm Methanol. Nach dem Zusammengeben beider Lösungen wird durch Kochen etwas eingengt, das Salz mit Äther ausgefällt und anschließend aus Wasser umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 163 bis 164°. Ausb. 3.4 g (78.2% d.Th.).

$C_2H_3N_3 \cdot C_{12}H_9O_4NCl_2S_2$ (435.3)
Ber. N 12.87
Gef. N 12.84, 12.86

5. Salz aus Hydrastinin und 4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid. Ansatz: 0.388 g 4,4'-Dichlor-diphenyl-disulfimid-natrium, 0.225 g Hydrastininchlorid ($C_{11}H_{12}O_2N \cdot Cl$). Beide Substanzen werden durch Kochen in 40 ccm Wasser gelöst. Beim Erkalten fallen Kristalle aus, die aus Aceton-Äther farblose Nadeln vom Schmp. 139–140° bilden. Ausb. 0.49 g (88.1% d.Th.).

$C_{11}H_{11}O_2N \cdot C_{12}H_9O_4NCl_2S_2$
(555.4) Ber. N 5.05
Gef. N 5.00, 5.28