

para-chinoide Form nach seinen Versuchen für ausgeschlossen hält¹⁾, doch noch die Bildung ortho-chinoider Salze aus diesen Carbinolen mit besetzter para-Stellung möglich wäre.

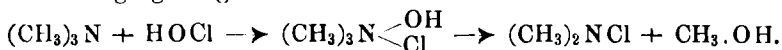
Die rothe, durch Einführung von Halogenen noch intensiver werdende Farbe dieser Sulfate wird durch orthochinoide Formeln wohl mindestens ebenso gut erklärt, als durch Carbonium-Formeln, und die nach den letzteren vorhandene specielle Aehnlichkeit der Sulfate aus Triarylcarbinolen mit dem rothen Fuchsin dürfte doch vielleicht eine zufällige sein, da ja bekanntlich die Farbe der Triphenylmethanfarbstoffe durch die Zahl und Natur der Ammoniakreste ausserordentlich stark beeinflusst wird.

Jedenfalls aber stimme ich — auf Grund anderer, demnächst zu publicirender Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Körperfarbe und Constitution — mit A. v. Baeyer principiell insofern durchaus überein, als in zahlreichen Fällen die Bildung farbiger Derivate aus farblosen Muttersubstanzen mit der Bildung eines eigenthümlichen, durch die gewöhnlichen, zu starren Structurformeln (einschliesslich der üblichen Chinon- und chinoïden Formeln) nicht befriedigend wiederzugebenden Zustandes zusammenhängt. Doch dürften meines Erachtens diese Erscheinungen vorwiegend durch eine Erweiterung von Werner's Theorie der complexen Verbindungen und eine weitere Fassung des Valenzbegriffs erklärt werden — wie ich demnächst zu zeigen versuchen werde.

374. A. Hantzsch und Wilhelm Graf: Ueber Additionsproducte tertiärer Amine.

(Eingegangen am 22. Mai 1905.)

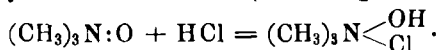
Die Oxoniumtheorie A. von Baeyer's hat nach Angabe ihres Begründers²⁾ ihren Ausgangspunkt von einer eigenthümlichen Interpretation Willstätter's³⁾ über die Natur der von ihm untersuchten Producte aus unterchloriger Säure und Trimethylamin genommen. Hierbei entsteht als einzig fassbares Reactionsproduct Dimethylchloramin, $(\text{CH}_3)_2\text{NCl}$. Willstätter führt nun dessen Auftreten auf die Zersetzung eines primär gebildeten, salzartigen Additionsproductes der unterchlorigen Säure an das Trimethylamin zurück und formulirt diese Vorgänge folgendermaassen:



¹⁾ Diese Berichte 38, 570 [1905].

²⁾ Diese Berichte 34, 2684 [1900]. ³⁾ Diese Berichte 33, 1636 [1900].

Hiernach würde aber dieses primär angenommene Salz dieselbe Formel erhalten, die dem bereits vorher bekannten Additionsproduct von Salzsäure an Trimethylaminoxid, entsprechend seiner Auffassung als Trimethyl-oxy-ammoniumchlorid allgemein zugeschrieben worden ist:



Da aber letzteres Salz ganz stabil und schon dadurch von dem überhaupt nicht in fester Form isolirbaren und nur in Lösung angenommenen Salz aus Trimethylamin und unterchloriger Säure verschieden ist, so glaubt Willstätter, das »salzsaure Trimethylaminoxid« nicht für ein Ammoniumsalz gemäss der obigen Formel, sondern für ein dem salzsauren Dimethylpyron entsprechendes Oxoniumsalz, $(\text{CH}_3)_3\text{N}:\text{O} \left\langle \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array} \right.$, halten zu sollen.

Allein diese Annahmen können, wie gezeigt werden wird, nicht aufrecht erhalten werden. Zunächst verhalten sich Trimethylaminoxid und seine Salze (von denen das zuerst entdeckte Jodid bekanntlich auch aus Hydroxylamin und Jodmethyl entsteht¹⁾) durchaus nicht wie Oxoniumverbindungen. Die wässrige Lösung von Trimethylaminoxid reagirt deutlich alkalisch; sie kann also deshalb nicht die Ionen der Oxoniumbase, $(\text{CH}_3)_3\text{N}:\text{O} \left\langle \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{OH} \end{array} \right.$, enthalten, da unzweifelhafte Oxoniumbasen nicht einmal in wässriger Lösung bezw. im dissociirten Zustande (als $\text{R} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{H} \end{array} \text{O} \cdot + \text{OH}'$) bestehen, sondern zufolge der neutralen Reaction solcher Lösungen so gut wie vollständig in Oxyd und Wasser ($\text{RO} + \text{H.OH}$) zerfallen sind. — Noch deutlicher erweisen sich die Salze aus Trimethylaminoxid nicht als Oxoniumsalze, da letztere bekanntlich ebenfalls so gut wie total hydrolytisch gespalten sind; sie erweisen sich vielmehr als echte Ammoniumsalze, $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH}).\text{Cl}$, da sie zufolge ihrer Leitfähigkeit in Wasser nur wenig hydrolytisch gespalten und grösstentheils normal ionisirt sind.

Folgende Zahlen sind Mittelwerthe aus drei gut übereinstimmenden Messungen bei 25°.

Trimethyl-oxy-ammoniumchlorid, $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH}).\text{Cl}$.							
o	32	64	128	256	512	1024	
μ	101.9	107.6	115.6	122.6	130.8	142.3	
Trimethyl-oxy-ammoniumjodid, $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH}).\text{J}$.							
o	16	32	64	128	256	512	1024
μ	97.9	103.3	110.3	118.0	127.3	136.8	145.8.

¹⁾ Hantzsch und Hilland, diese Berichte 31, 2088 [1898]; Dunstan und Goulding, Journ. chem. Soc. 69, 839.

Diese Salze verhalten sich also als Trimethyloxyammoniumsalze, $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH})\cdot\text{X}$, ähnlich wie die einfachsten Oxyammonium-Hydroxylamin-Salze, $\text{H}_3\text{N}(\text{OH})\cdot\text{X}$. Eine gewisse Hydrolyse ist bei beiden Salzen allerdings vorhanden und auch schon durch ihre saure Reaction qualitativ nachzuweisen; sie ist aber selbst bei grosser Verdünnung nicht beträchtlich, da die Hydrolyse des Trimethyloxyammoniumchlorids zufolge des Werthes $\mu_{1024-32}$ von 40 Einheiten noch hinter der des salzsauren Anilins ($\mu_{1024-32} = 44.4$) zurückbleibt¹⁾. Somit sind die Salze aus Trimethylaminoxid echte Ammoniumsalze und haben ihre alte Formel, $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH})\cdot\text{X}$, beizubehalten, die von Willstätter dem primären Additionsproducte von unterchloriger Säure und Trimethylamin zugeschrieben wird. Das Dilemma, in das man hierdurch anscheinend geräth, löst sich auf andere Weise. Denn das noch Willstätter zur Bildung von Dimethylchloramin führende Additionsproduct muss, wie erst in der folgenden Mittheilung gezeigt werden kann, nicht als Trimethyloxyammoniumchlorid $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH})]\text{Cl}$, sondern als das isomere Trimethylchlorammoniumhydrat $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{Cl})]\text{OH}$ angegeben werden; es ist also nicht ein Salz, sondern eine Ammoniumbase. Die in wässriger Lösung anzunehmende Salzbildung kann aber, da hierbei unterchlorige Säure mit dem basischen Trimethylamin als Säure reagiren muss und deshalb die Ionen $\text{H} + \text{OCl}$ liefert, nur so erfolgen: $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{HOCl} = (\text{CH}_3)_3\text{NH}(\text{OCl})$, was als Ionenreaction so zu schreiben ist: $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}' + \text{OH}'] + [\text{H}' + \text{OCl}'] = \text{H}_2\text{O} + [(\text{CH}_3)_3\text{NH}' + \text{OCl}']$.

Das primär anzunehmende Salz ist also Trimethylammoniumhypochlorit, $(\text{CH}_3)_3\text{NH}\cdot\text{OCl}$, und kann deshalb mit dem Salz aus $(\text{CH}_3)_3\text{NO} + \text{HCl}$, dem Trimethyloxyammoniumchlorid, $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH})\cdot\text{Cl}$, nicht identisch sein, — ebenso wie aus $\text{H}_3\text{N} + \text{HOCl}$ nur Ammoniumhypochlorit, $\text{H}_3\text{NH}\cdot\text{OCl}$, nicht aber Oxyammoniumchlorid (salzsaures Hydroxylamin) $\text{H}_3\text{NO}\cdot\text{HCl}$ entstehen kann.

Es handelt sich also im vorliegenden Falle gar nicht um Isomerie zwischen Ammonium- und Oxonium-Salzen, sondern um eine durch die Verschiedenheit der Ionen bedingte Structurisomerie zweier Ammoniumsalze:

$(\text{CH}_3)_3\text{NO} + \text{HCl} = (\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH})\cdot\text{Cl}$; dissociirt in $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH}) + \text{Cl}'$,
 $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{HOCl} = (\text{CH}_3)_3\text{NH}\cdot\text{OCl}$; dissociirt in $(\text{CH}_3)_3\text{NH}' + \text{OCl}'$.

Die Bildung eines Salzes aus unterchloriger Säure und Trimethylamin (also von Trimethylammoniumhypochlorit) lässt sich in der That

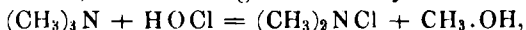
¹⁾ Die Hydrolyse des Oxyammoniumchlorids lässt sich durch Leitfähigkeit nicht genügend scharf nachweisen, da sich das Salz an den Platinelektroden so rasch zersetzt, dass namentlich verdünntere Lösungen nicht exact gemessen werden können. Doch kann zufolge des auf 2–3 Einheiten genauen Werthes von $\mu_{32} = 115$ bei 25⁰ die Hydrolyse nur bescheiden sein.

durch die starke, fast um das Dreifache steigende Zunahme der Leitfähigkeit einer Trimethylaminlösung durch Zusatz einer Unterchlorigsäure-Lösung nachweisen.

Es beträgt nämlich die Leitfähigkeit von $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ bei 25° : $\mu_{12} = 10.9$; von HOCl bei 0° : $\mu_{14.5} = 0.77^1)$.

Die sofort bestimmte Leitfähigkeit der gemischten Lösungen ergab dagegen bei 25° $\text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{HOCl}$: $\mu_{32} = \text{ca } 50$.

Der hierdurch nachgewiesene, viel bessere Elektrolyt kann nur Trimethylammoniumhypochlorit sein, das freilich, weil von einer sehr schwachen Säure derivierend, nur partiell gebildet ist; denn bei vollkommener Salzbildung sollte die Leitfähigkeit mindestens noch ein Mal so gross sein. Die sehr unbeständige Lösung aus Trimethylamin und unterchloriger Säure zersetzt sich übrigens nicht nur, wie Willstätter fand, unter Bildung von Dimethylchloramin:



sondern auch, ähnlich einer Lösung von freier, unterchloriger Säure nach Jakowkin (l. c.), unter Bildung von Salzsäure. Denn eine solche Lösung zeigt nicht nur fast augenblicklich nach der Bereitung den stechenden Geruch des Chloramins, sondern auch eine sehr rasch fortschreitende Zunahme der Leitfähigkeit, die natürlich mit der Bildung des Chloramins nicht zusammenhängen kann, da bei dieser umgekehrt aus Elektrolyten Nichtelektrolyte gebildet werden.

Der wahre Verlauf der Umwandlung von Trimethylamin durch unterchlorige Säure in Dimethylchloramin kann erst in der folgenden Arbeit entwickelt werden; denn es bedarf hierzu vorerst einiger Kenntnisse über die

Halogenadditionsproducte tertiärer Basen.

Dichloride der Form R_3NCl_2 sind bisher kaum bekannt und, wie schon Remsen und Norris fanden, äusserst veränderlich; so wurde zwar aus Trimethylamin und Chlor unter verschiedenen Bedingungen bei tiefer Temperatur auch von uns ein gelblichweisses Additionsproduct erhalten, dessen vermuthliche Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_3\text{NCl}_2$ aber wegen zu grosser Zersetzlichkeit nicht analytisch erwiesen werden konnte. Von den besser charakterisirten Brom-Additionsproducten entsteht nach unseren Versuchen aus Trimethylamin als primäres Product ausschliesslich Trimethylamin-dibromid, $(\text{CH}_3)_3\text{NBr}_2$, in Bestätigung der früheren Versuche von I. Remsen²⁾, aber im Gegensatz zu den späteren Angaben von Norris³⁾, wonach das Product die Formel, $(\text{CH}_3)_3\text{NHBr, Br}$, besitzen soll. Durch Zusatz von Brom-

¹⁾ Jakowkin, Zeitschr. f. physikal. Chem. 29, 631.

²⁾ Amer. chem. Soc. 18, 91.

³⁾ Ebenda 20, 51.

wasser zu einer nicht zu verdünnten Trimethylaminlösung bei 0° fällt bei gewisser Concentration des Broms ein flockiger Niederschlag aus; dasselbe Product entsteht auch aus den beiden Componenten in Gasform, und am leichtesten und reinsten wohl beim vorsichtigen Zusatz von gekühltem, mit etwas Schwefelkohlenstoff verdünntem Brom zu einer Lösung von Trimethylamin in Aether oder Schwefelkohlenstoff. Der Niederschlag ist anfangs lichtgelb, nimmt aber bei weiterem Zusatz von Brom (wohl durch oberflächliche Bildung höherer Bromide) eine dunklere Farbe an. Alle diese Producte, einschliesslich des nach Remsen und Norris erhaltenen, erwiesen sich als identisch. Rasch abgepresst und über Kali getrocknet, können sie aus warmen Chloroform oder besser aus wasserfreiem Eisessig in gut ausgebildeten, rothgelben Krystallblättchen erhalten werden.

Die Analyse stimmt — angesichts der Zersetzlichkeit der Substanz — unzweideutig auf die Formel $(\text{CH}_3)_3\text{N}:\text{Br}_2$.

Das Brom wurde, nach der Reduction des Bromids durch Zinkstaub oder Natriumamalgam in saurer Lösung in üblicher Weise und hierauf das Trimethylamin nach Abdestilliren über Natron volumetrisch bestimmt.

$(\text{CH}_3)_3\text{NBr}_2$. Ber. Br 73.1. Gef. Br 72.3, 73.0, 72.9.

Ber. N $(\text{CH}_3)_3$ 26.9. Gef. N $(\text{CH}_3)_3$ 27.2, 27.1.

Die Analyse allein gestattet natürlich keine Entscheidung zwischen der Formel $(\text{CH}_3)_3\text{NBr}_2$, und der nur ein Wasserstoffatom mehr enthaltenden Formel von Norris $(\text{CH}_3)_3\text{NH Br}$, Br. Bewiesen wird jedoch die Formel $(\text{CH}_3)_3\text{NBr}_2$, durch Titration der aus Jodkalium abgetrennten Mengen Jod. Hierbei verfährt man, um richtige Resultate zu erhalten, folgendermaassen:

Man löst das Bromid in kaltem Eisessig, fügt sofort pulverisirtes Jodkalium im Ueberschuss und dann erst unter ständigem Rühren allmählich wenig Wasser hinzu, schüttelt hierauf einige Stunden in verschlossener Flasche in der Schüttelmaschine, wobei man die Wassermenge von Zeit zu Zeit vermehrt, und titrirt erst jetzt in noch stärkerer Verdünnung das freigemachte Jod.

$(\text{CH}_3)_3\text{NBr}_2$. Ber. Br 73.1. Gef. Br 71.5, 72.1.

Ogleich diese Zahlen nicht ganz scharf stimmen (wohl weil sich eine sehr kleine Menge Dibromid unter Bildung von Bromwasserstoff zersetzt), so sind sie doch mehr als genügend, um Norris' Formel auszuschliessen, nach der nur die einem Atom entsprechende Menge, also 36.5 pCt., Brom durch die Jodkaliummethode hätten gefunden werden können.

Wenn man bei der Analyse anders verfährt, setzt sich das Dibromid weniger glatt um; die Ausscheidung von Jod erfolgt dann zu langsam, und die Jodzahlen werden meist erheblich niedriger gefunden.

Trimethylamindibromid ist im Exsiccator ziemlich haltbar, riecht aber stets schwach nach Brom. An feuchter Luft zersetzt es sich rasch. Bei 85—86° schmilzt es zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, die sich gegen 170° unter Entwicklung von Bromwasserstoff zersetzt.

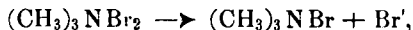
Es ist nicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, sehr schwer in Benzol und Toluol, leichter in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig, namentlich in der Wärme, mit gelber Farbe. Auch in Alkohol löst es sich erheblich, wird aber hierbei leicht unter Bildung von Bromwasserstoff und Bromäthyl zersetzt. In Wasser ist es schwer löslich; die gelbe Lösung entfärbt sich bei gewöhnlicher Temperatur erst nach einigen Tagen, und liefert auch erst nach wiederholtem Eindampfen einen farblosen, gegen Jodkalium inactiven Rückstand von Trimethylammoniumbromid.

Dass das Dibromid als einheitlicher Körper grösstentheils auch in Lösung besteht, ergab sich durch die kryoskopische Untersuchung in Eisessiglösung:

In 28 er Eisessig:	0.4272 g	Δ = 3.303°	Mol. Gew. gef. 196.
	0.8129 »	» = 0.615°	» » 184.
	1.0633 »	» = 0.787°	» » 190.

Hierauch Mol.-Gew. gef. im Mittel = 190. Ber. 219.

Die ausserhalb der Fehlergrenzen liegende Differenz von 29 Einheiten oder fast 13 pCt. deutet aber auch auf einen gewissen Zerfall hin; dass das Bromid nicht nur theilweise in $N(CH_3)_3 + Br_2$ zerfallen, sondern auch wie ein Salz dissociiren könnte:

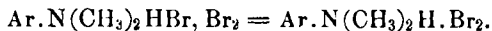


wird später begründet werden.

Nach alledem entsteht aus Trimethylamin und Brom primär das Dibromid und nicht die Verbindung $(CH_3)_3NBr$, Br. Hiermit stimmt auch, dass bei dieser Reaction kein anderes Product aufgefunden werden konnte, obgleich doch der zur Bildung eines Moleküls $(CH_3)_3NBrHBr$ nöthige Wasserstoff nur von einem zweiten Molekül $(CH_3)_3N$ geliefert werden könnte. Da Norris seine Substanz vor der Analyse aus Alkohol umkrystallisirt hat, das Dibromid hierdurch aber leicht in Trimethylammoniumbromid übergeht, so mag wohl secundär ein Gemenge oder eine Verbindung von $2(CH_3)_3N.HBr + (CH_3)_3NBr_2$ von Norris' empirischer Formel entstanden sein.

Dibromide tertiärer Anilinbasen

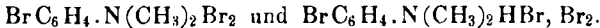
sind bisher noch nicht bekannt; denn die früher erhaltenen und neuerdings von K. Fries¹⁾ in grosser Zahl dargestellten Producte der Einwirkung von Brom auf Dialkylaniline sind ausschliesslich Bromadditionsproducte der bromwasserstoffsäuren Salze, also Salze von Perbromwasserstoffsäuren, z. B.



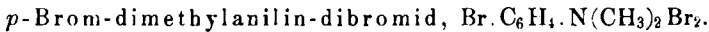
Vor diesen Producten entstehen jedoch auch hier primär einfache Bromadditionsproducte; nur sind Dimethylanilindibromid und seine Ho-

¹⁾ Diese Berichte 37, 2338 [1904].

mologen wegen der grossen Neigung des Broms, vom Stickstoff aus in die Parastellung des Benzolrings einzuwandern, trotz allen Bemühens, nicht zu isoliren. Denn das primär gebildete Dibromid wird, nach Versuchen des Hrn. Dennstorff auch bei etwa -40° , fast sofort in *p*-Bromdimethylanilin und Bromwasserstoff verwandelt, und erst Letzteres bildet, theils als freie Base, theils als bromwasserstoffsaures Salz, mit mehr Brom die Bromadditionsproducte

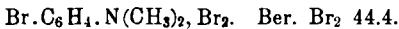


Da auch Dimethyl-*p*-toluidin durch Brom eingreifend verändert wird, haben wir uns beschränkt auf die Untersuchung von



Man erhält dasselbe natürlich bequemer, weil durch kein Hydrobromid verunreinigt, nicht aus Dimethylanilin, sondern aus *p*-Bromdimethylanilin, indem man Letzteres in Chloroformlösung in einer Kältemischung mit reichlich 1 Mol.-Gew. Brom versetzt. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird rasch abgepresst, mit kaltem Aether etwas ausgewaschen und im gekühlten Exsiccator etwa $\frac{1}{2}$ Stunde getrocknet.

Das angelagerte Brom wurde theils durch angesäuerte Jodkaliumlösung in der beim Trimethylamindibromid angegebenen Weise bestimmt, theils nach Behandlung mit überschüssiger schwefliger Säure oder mit Natriumamalgam in angesäuertem Wasser bis zur völligen Lösung und Entfärbung der Substanz mit Silbernitrat und Rhodanammonium titirt.



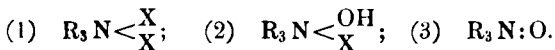
Nach der KJ-Methode. Gef. » 43.7, 44.5.

» » SO_2 - » » 45.4, 45.8.

Hierbei wurde Bromdimethylanilin vom Schmp. 55° zurückgebildet.

Bromdimethylanilindibromid erinnert an das Trimethylamindibromid. In Wasser, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und Aether ist es fast unlöslich; doch lässt es sich aus warmem Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig vorsichtig ohne Zersetzung umkrystallisiren; es bildet gelbrothe Nadeln, die unscharf gegen 100° unter Zersetzung schmelzen. Es zersetzt sich auch bei längerem Aufbewahren schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch durch Berührung mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure. Durch wässriges Ammoniak wird es langsam, beim Einleiten von Ammoniak in die Chloroformlösung momentan zersetzt: Bromammonium fällt aus, und Bromdimethylanilin bleibt gelöst.

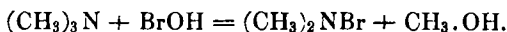
Die hier behandelten Dibromide tertiärer Basen erscheinen nach der üblichen Formulirung als die Dihaloïdsalze der Aminoxyde und die oben behandelten Trimethyloxyammoniumbromide als Verbindungsglieder zwischen beiden:



Man hätte danach erwarten sollen, dass die Dibromide (1) durch 1 Mol. Alkali in die Oxybromide (2) und durch 2 Mol. Alkali in die Oxyde übergehen sollten. Indessen gaben zahllose, in dieser Absicht angestellte und ebenso zahlreich variierte Versuche stets ein völlig negatives Resultat. Aus den eben beschriebenen Dibromiden wurden durch Natron, Silber- oder Quecksilber-Oxyd weder bei Anwendung von 1 Aequivalent Base die Oxybromide noch bei Anwendung von 2 oder mehr Aequivalenten Base die Aminoxyde erhalten. Unter den verschiedensten, hier nicht angegebenen Reactionsbedingungen entstanden auch bei sehr niedrigen Temperaturen zwar stets sofort die entsprechenden Metallbromide, aber gleichzeitig nie etwas anderes als das freie Amin neben unterbromiger Säure bezw. die Zersetzungsproducte dieser beiden Verbindungen, also keine Spur der doch ganz beständigen Oxyammoniumbromide. Die Dibromide spalten sich also primär ausschliesslich folgendermaassen:



wobei natürlich secundär die unterbromige Säure mit dem Amin noch leicht weiter reagirt, also z. B. aus Trimethylamin Dimethylbromamin erzeugt:



Mit der Erklärung dieser durch die gewöhnlichen Structurformeln kaum wiederzugebenden Erscheinungen beschäftigt sich die folgende Arbeit.

375. A. Hantzsch: Zur Constitution der Ammoniumsalze.

(Eingegangen am 22. Mai 1905.)

Die Unmöglichkeit, die Bromide tertiärer Basen R_3NBr_2 in die Oxybromide $R_3N(OH).Br$ bezw. in die Aminoxyde $R_3N:O$ überzuführen, ist mit der üblichen Auffassung aller dieser Verbindungen als Derivate des fünfwerthigen Stickstoffs nicht in Uebereinstimmung zu bringen. Denn unter der Voraussetzung, dass die erwähnten drei Gruppen fünfwerthigen Stickstoff enthielten, würden die Dibromide den echten Dihaloïdsalzen zweiwerthiger Metalle, die Oxybromide deren basischen Salzen und die Trialkylaminoxyde als Anhydride den betr. Metalloxyden vergleichbar sein.

Und wie man durch Alkalien z. B. bekanntlich folgende Umwandlung bewirken kann:

