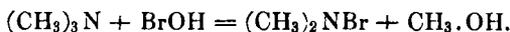


Man hätte danach erwarten sollen, dass die Dibromide (1) durch 1 Mol. Alkali in die Oxybromide (2) und durch 2 Mol. Alkali in die Oxyde übergehen sollten. Indessen gaben zahllose, in dieser Absicht angestellte und ebenso zahlreich variierte Versuche stets ein völlig negatives Resultat. Aus den eben beschriebenen 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.

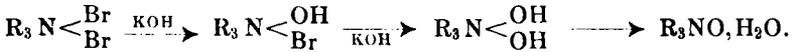
(Eingegangen am 22. Mai 1905.)

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:

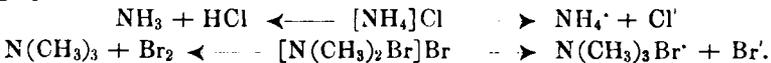


so sollte man ganz analog auch die Trialkylamin-dibromide erst in Oxybromide und dann in Aminoxyde umwandeln können:



Da nun ferner die Endproducte, z. B. Trimethylaminoxid, ziemlich beständig sind und die Zwischenproducte, z. B. Trimethyloxyammoniumbromid, sogar sehr stabile Salze darstellen, die viel beständiger sind als Oxybromide zweiwerthiger Metalle, so kann die Unmöglichkeit dieser Umwandlung nicht auf Unbeständigkeit der Umwandlungsproducte zurückgeführt werden. Ebenso unerklärlich ist es nach der gewöhnlichen Formulirung, dass Trimethylamindibromid $(CH_3)_3 \overset{v}{N} Br_2$ durch Kali, anscheinend sogar glatt, in Trimethylamin und unterbromige Säure zerfällt; denn wenn durch 1 Mol. Kali eines der beiden direct an Stickstoff gebundenen Bromatome herausgenommen wird, so sollte es doch gleichzeitig durch Hydroxyl ersetzt werden, zumal das danach zu erwartende Trimethyloxyammoniumbromid $(CH_3)_3 N(OH).Br$ absolut nicht in Trimethylamin und unterbromige Säure zerspalten wird.

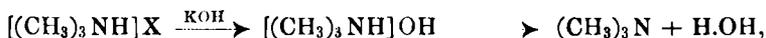
Diese durch die gewöhnlichen Ammoniumformeln unerklärlichen Thatsachen erklären sich aber vollständig befriedigend auf Grund der Anschauungen A. Werner's über die Constitution der Ammoniumsalze, also durch die Annahme, dass der Stickstoff der Ammoniumsalze überhaupt nicht »fünfwertig« ist, sondern beim Uebergange von Ammoniakderivaten in Ammoniumsalze nur eine vierte Valenz bethätigt, während gleichzeitig das Anion (Säureradical) der Ammoniumsalze nicht von einer fünften Valenz des Stickstoffs gebunden wird, sondern extraradical in der Bindungssphäre eines, oder (was mir wahrscheinlicher erscheint) aller vier der mit dem Stickstoff zum Ammonium zusammengetretenen Gruppen sich befindet. Wie also hiernach das Additionsproduct Trimethylamin-Chlorwasserstoff (Trimethylammoniumchlorid) nicht als $(CH_3)_3 \overset{v}{N} \left\langle \begin{array}{l} H \\ Cl \end{array} \right.$ zu formuliren ist, sondern als $(CH_3)_3 \overset{v}{N} \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ H \end{array} \right. Cl$ oder einfacher als $[N(CH_3)_3 H]Cl$, so das Additionsproduct von Trimethylamin und Brom nicht als Trimethylamindibromid $(CH_3)_3 \overset{v}{N} \left\langle \begin{array}{l} Br \\ Br \end{array} \right.$, sondern als Bromtrimethylammoniumbromid $[N(CH_3)_3 Br]Br$. Dieses Product wird nun, gleich dem Ammoniumchlorid, in zweierlei Sinne gespalten werden können.



In der That zerfällt das Dibromid nicht nur leicht wieder im umgekehrten Sinne seiner Bildung, sondern es dissociirt auch in seine Ionen — was sich zwar in wässriger Lösung wegen seiner Schwerlös-

lichkeit und wegen der weiteren partiellen Umwandlung des bei der ersten Spaltung auftretenden Trimethylamins in dissociirtes Trimethylammoniumhydrat nicht direct nachweisen lässt, wohl aber durch den in der vorangehenden Arbeit angeführten Molekularzustand in Eisessiglösung angezeigt wird.

Vor allem aber erklärt sich mit dieser Auffassung das obige Verhalten des Dibromids gegen Kali. Entsprechend der bekannten Umwandlung der Trimethylammoniumsalze:



muss sich aus Trimethylamindibromid, oder vielmehr aus Trimethylbromammoniumbromid, zunächst Trimethylbromammoniumhydrat bilden; und wie Trimethylammoniumhydrat in Trimethylamin und Wasser zerfällt, so wird sich Trimethylbromammoniumhydrat in Trimethylamin und unterbromige Säure spalten:



und ist es danach selbstverständlich, dass man auf diese Weise überhaupt nicht vom Dibromid zum Oxybromid, $[(\text{CH}_3)_3\text{N(OH)}]\text{Br}$, oder zum Oxyd, $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$, gelangen kann.

Trimethyloxyammoniumbromid u. Trimethylbromammoniumhydrat



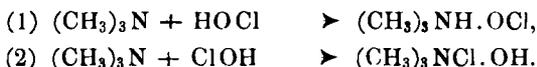
erscheinen gewissermaassen als »Coordinations-Isomere«, wobei freilich die letztere Form wie alle Ammoniumhydrate, deren intramolekulare Umwandlung in Ammoniakderivate möglich ist, dieser Umwandlung (hier also der Spaltung in Trimethylamin und unterbromige Säure) auch wirklich anheimfällt.

Mit diesen beiden Coordinationsisomeren ist die Zahl der Isomeren übrigens noch nicht erschöpft; denn als drittes Isomere erscheint das freilich nur im dissociirten Zustande und in verdünnter Lösung existirende structurisomere Trimethylammoniumhypobromit $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{OBr}$.

Die von Willstätter aufgefundenene Bildung von Dimethylchloramin, $(\text{CH}_3)_2\text{N.Cl}$, aus Trimethylamin und unterchloriger Säure ist alsdann wohl auf das dem unter (2) angeführten Bromderivat entsprechende Trimethylchlorammoniumhydrat, $[(\text{CH}_3)_3\text{NCl}]\text{OH}$, zurückzuführen. Man braucht nur die plausible Annahme zu machen, dass die unterchlorige Säure analog wie dies für die unterjodige Säure höchst wahrscheinlich gemacht worden ist¹⁾, in zweierlei Sinne zu dissociiren vermag, nämlich nicht nur in $\text{H} + \text{OCl}'$, sondern auch (wenigstens spurenweise) in $\text{Cl}' + \text{OH}'$, und dass sie sich in Folge

¹⁾ Förster und Gyr, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 1 [1903]; Abegg, Zeitschr. anorg. Chem. 39, 330 [1904].

dessen auch an das Amin auf zweierlei Weise anzulagern vermag: Erstens vermittelt des Wasserstoffs unter Bildung des Hypochlorits; zweitens aber auch vermittelt des Chlors unter Bildung von Trimethylchlorammoniumhydrat:



Letzteres wird als ein sehr schwaches Ammoniumhydrat fast nur undissociirt bestehen und sich deshalb wie alle spaltbaren Ammoniumhydrate spontan zersetzen. Hierbei kann aber das Ammoniumhydroxyl nicht nur mit dem Chlor als ClOH wieder austreten, also nicht nur die Componenten regeneriren, sondern es wird auch mit einem Alkyl als Alkohol austreten können und dann entsprechend der Beobachtung Willstätter's Dimethylaminchlorid erzeugen:



Wie man sieht, werden sämtliche Reactionen mit Werner's Auffassung der Ammoniumsalsze ebenso einfach erklärt, als sie mit deren üblichen Formulirung als Derivate des fünfwerthigen Stickstoffs unerklärt bleiben.

Man kann deshalb wohl mit Recht diese Thatsachen als experimentelle Beweise gegen die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs in den Ammoniumsalszen betrachten.

Die bekannte Nichtexistenz von Stickstoffpentalkylen erscheint natürlich als eine einfache Consequenz dieser Auffassung, die nur deshalb hier erwähnt werde, weil damit auch die Existenz von »Ammoniumalkylen« im allgemeinen und die von »Aethyldiazonium«, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N.C}_2\text{H}_5$, im speciellen, das sich nach Tichwinski¹⁾ aus Diazoniumsalszen und Zinkäthyl primär bilden soll, theoretisch nicht möglich erscheint.

¹⁾ Chem. Centralblatt 1905, I, 79.