

Kuppe eines Reagenstrohrs, beobachteten wir fast immer, daß die endgültige Zersetzung des wiedererstarten Salzes von einem kurzen Aufglühen begleitet ist und daß unmittelbar vorher Braunfärbung eintritt. Proben des rohen Salzes, die überhaupt nicht mit Wasser in Berührung gekommen, sondern nach dem Absaugen des Pyridins nur mit Äther und Alkohol gewaschen waren, explodierten beim Erhitzen im Reagensglas¹⁵⁾; dabei handelt es sich wohl nicht um den Zerfall irgend eines Nebenprodukts, sondern einfach um die explosionsartige Verbrennung von Resten der organischen Lösungsmittel durch das in der Hitze gebildete N_2O ; vergl. die hohe Explosivität des Äthylhyponitrits¹⁶⁾.

Die aus 3 g Na mit $1\frac{1}{4}$ l NO erhaltene Ausbeute an Natriumhyponitrit-9-Hydrat (4.5 g) beträgt 60 % d. Th., ber. auf das NO, und 26 % d. Th., ber. auf das Na¹⁷⁾; bei Anwendung kleinerer Mengen ist sie noch günstiger, 1.8 g Salz aus 1 g Na. Unsere Methode steht also in dieser Beziehung der besten bisher bekannten Darstellungsweise für Hyponitrite, Hydrolyse der Hydroxylamin-monosulfonsäure nach Divers (l. c.) mit 60—80 % Ausbeute an $Ag_2O_2N_2$, kaum nach. An Bequemlichkeit der Ausführung scheint sie ihr überlegen zu sein, zum mindesten, wenn es sich um die Darstellung des löslichen Natriumsalzes handelt.

Die Übertragung der Reaktion auf das Kaliumsalz ist nicht ohne weiteres angängig, da Pyridin sich an Kalium nur äußerst träge¹⁸⁾ anlagert.

Die Versuche werden nach verschiedenen Richtungen weiter fortgesetzt.

202. Richard Anschütz und Franz Teutenberg: Über aromatische Selenosäuren, II.: *m*-Xylol-selenosäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. März 1924.)

Vor einiger Zeit beschrieben R. Anschütz, Josef Kallen und Karl Rfepenkröger¹⁾ eine Methode zur Darstellung aromatischer Selenosäuren, nach der sie die *p*-Xylol-selenosäure und eine *o*-Xylol-selenosäure dargestellt, durch eine Reihe von Salzen gekennzeichnet und mit den entsprechenden Xylol-sulfosäuren und deren Salzen verglichen hatten. Wir haben nach demselben Verfahren, durch Einwirkung von Selensäure und Essigsäure-anhydrid auf *m*-Xylol eine ebenfalls gut kristallisierende *m*-Xylol-selenosäure gewonnen, in der wir ein Analogon zu der durch unmittelbare Einwirkung von Schwefelsäure auf *m*-Xylol von Oscar Jacobsen²⁾ bereiteten *m*-Xylol-4-sulfosäure sahen.

Einen zwingenden Beweis für die Stellung des Selenoxyls in der *m*-Xylol-selenosäure vermochten wir bis jetzt nicht zu erbringen. Wir versuchten u. a., das Selenoxyl mittels Thionylchlorids durch Chlor zu ersetzen, und halten diesen Weg für gangbar. Allein diese Reaktion bedarf noch der Ausarbeitung, da wir bis jetzt selbst bei Verwendung größerer Mengen *m*-Xylol-selenosäure zwar das Selen in Form von Selentetrachlorid und Selenoxy-

¹⁵⁾ Wieland hat an seinem aus Styrol-pseudonitrosit, vergl. Fußnote 3, erhaltenen rohen Na-Hyponitrit dasselbe beobachtet und die gleiche Erklärung erwogen.

¹⁶⁾ Zorn, B. 11, 1630 [1878]. ¹⁷⁾ vergl. dazu Fußnote 9.

¹⁸⁾ vergl. Emmert, B. 49, 1061 [1916].

1) B. 52, 1860 [1919]. 2) B. 11, 13 [1878].

chlorid im Vakuum übertreiben, aber aus dem Rückstand nach Versetzen mit Natronlauge durch Wasserdampf nur eine zur Untersuchung unzureichende Menge einer Substanz, die dem Schmelzpunkt nach 1.3.5-Xylenol zu sein schien, herausarbeiten konnten. Je unerwarteter dieses Ergebnis wäre, um so sorgfältiger müßte es sichergestellt werden; der eine von uns hofft, diese Reaktion später genauer untersuchen zu können. Einstweilen bezeichnen wir die aus *m*-Xylol durch unmittelbare Selenoxylierung erhaltene Selenosäure entsprechend der durch unmittelbare Sulfoxylierung entstehenden *m*-Xylol-4-sulfosäure als *m*-Xylol-4-selenosäure. Zum Vergleich mit der *m*-Xylol-4-selenosäure haben wir die *m*-Xylol-4-sulfosäure von neuem untersucht und wie früher von den *p*- und *o*-Xylol-seleno- und *p*- und *o*-Xylol-sulfosäuren je zehn einander entsprechende Salze dargestellt³⁾.

Beschreibung der Versuche.

m-Xylol-4-selenosäure, $(\text{CH}_3)_2[\text{1.3}]\text{C}_6\text{H}_2[4]\cdot\text{SeO}_3\text{H}$, Schmp. 130—130.5°, scheidet sich allmählich als harte Krystallmasse ab, wenn man 2 Tle. *m*-Xylol, gelöst in 1.6 Tln. Essigsäure-anhydrid, mit 1 Tl. 96-proz. Selensäure unter Eiskühlung tropfenweise versetzt und so lange schüttelt, bis das Gemisch gleichmäßig geworden ist. Gegenüber der Darstellung der *p*- und der *o*-Xylol-selenosäure verringerten wir die Menge Essigsäure-anhydrid von 2 Tln. auf 1.6 Tln., weil die *m*-Xylol-4-selenosäure sich darin leichter löst als ihre beiden Isomeren. Nach 2-mal 24-stdg. Stehen im Eisschrank ist die Abscheidung der *m*-Xylol-4-selenosäure beendet. Die entstandenen weißen Krystallkrusten werden abgesaugt, mit wenig Essigsäure-anhydrid gewaschen und im Vakuum-Exsiccator über Natronkalk und Phosphorpentoxyd getrocknet. Dabei färbt sich die Säure rötlich von etwas reduziertem Selen.

Bei einem Versuch, die Ausbeute an *m*-Xylol-4-selenosäure durch Konzentrieren der Mutterlauge auf dem Wasserbad unter stark vermindertem Druck zu erhöhen, geriet die schon ziemlich konz. Lösung plötzlich in wallende Bewegung, und kurz darauf wurde der Destillationsapparat durch eine äußerst heftige Detonation zertrümmert. Eine ähnliche Erfahrung machten Julius Meyer und Walter Wagner⁴⁾ bei dem Versuch, den Selenosäure-methylester durch Destillation unter vermindertem Druck zu reinigen.

Um festzustellen, ob sich bei dem Eintritt von Selenoxyl in *m*-Xylol nur eine der drei möglichen isomeren Säuren gebildet hatte, ließ man eine größere Menge der *m*-Xylol-selenosäure aus Benzol fraktioniert krystallisieren. Jede der zwölf nacheinander ausgeschiedenen Fraktionen schmolz bei 130—130.5°. Folglich ist bei der Einführung von Selenoxyl in *m*-Xylol nur eine der drei der Theorie nach möglichen Säuren entstanden.

Bei gut verlaufenen Operationen erhält man aus 20 g *m*-Xylol und 10 g 96-proz. Selensäure 12 g *m*-Xylol-4-selenosäure, also fast 75% der aus der angewandten Selensäure berechneten Menge. Aus der heißen konz. Lösung

³⁾ Von diesen 20 Salzen hat Hr. Teutenberg Krystallwasser- und Metall-Bestimmungen ausgeführt. Um an Raum zu sparen, sind die Beleganalysen auf Anordnung der Publikations-Kommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft weggelassen worden, sie sind in der ausführlichen, in drei Exemplaren vorhandenen Inaug.-Dissertat. von Franz Teutenberg »Über die *m*-Xylol-selenosäure und ihre Salze. Anhang: Über die *m*-Xylol-4-sulfosäure und ihre Salze«, Bonn 1922, niedergelegt. R. Anschütz.

⁴⁾ B. 55, 1217 [1922].

in Essigsäure-anhydrid scheidet sich die *m*-Xylol-4-selenosäure beim Erkalten in feinen Nadeln ab, sie ist leicht löslich in Essigsäure-anhydrid, Benzol und Chloroform.

0.3235 g Sbst.: 0.4862 g CO₂, 0.1302 g H₂O. — 0.3216, 0.3405 g Sbst.: 0.1085, 0.1151 g Se⁵).
C₈H₁₀O₃Se. Ber. C 41.16, H 4.23, Se 33.95. Gef. C 40.98, H 4.5, Se 33.74, 33.8.

Dihydrate der *p*-, *o*- und *m*-Xylol-selenosäure.

m-Xylol-4-selenosäure-Dihydrat, (CH₃)₂[1.3]C₆H₃[4].SeO₃H + 2H₂O, entsteht, wenn man die wasserfreie, hygroskopische Säure feuchter Luft aussetzt, wobei sie zerfließt; sie kann aus ihrer konz. wäßrigen Lösung kristallisiert erhalten werden und verliert im Vakuum-Exsiccator das Kristallwasser.

0.9422 g kristallwasserhaltiger *m*-Xylol-4-selenosäure verloren im Exsiccator über Chlorcalcium: 0.1183 g H₂O, also 12.55%, während die Formel C₈H₁₀O₃Se + H₂O: 7.17% und die Formel C₈H₁₀O₃Se + 2H₂O: 13.38% verlangt.

Die *m*-Xylol-4-selenosäure ist nicht nur gegen kochendes Wasser, sondern auch gegen kochende verd. und konz. Natronlauge beständig. Wasserstoff-superoxyd greift die *m*-Xylol-4-selenosäure nicht an; der Versuch ist in der Hoffnung angestellt worden, auf diese Weise die *m*-Xylol-4-seleninsäure zu erhalten.

Wie die *m*-Xylol-selenosäure, so nehmen auch die früher beschriebenen beiden Xylol-selenosäuren Wasser auf und bilden Dihydrate.

o-Xylol-4-selenosäure-Dihydrat, (CH₃)₂[1.2]C₆H₃[4].SeO₃H + 2H₂O, kristallisiert aus Wasser, verliert aber ihr Kristallwasser über Chlorcalcium im Vakuum-Exsiccator.

p-Xylol-selenosäure-Dihydrat, CH₃[1.4]C₆H₃[2].SeO₃H + 2H₂O, bildet und verhält sich wie die Dihydrate der beiden anderen Xylol-selenosäuren.

Salze der *m*-Xylol-4-selenosäure.

m-Xylol-4-selenosaures Ammonium, C₈H₉SeO₃.NH₄, wird aus der Chloroform-Lösung der wasserfreien Säure mit trockenem Ammoniakgas als fein kristallinisches Pulver gefällt und kristallisiert auch aus Wasser ohne Kristallwasser.

m-Xylol-4-selenosaures Kalium, C₈H₉SeO₃K + 2H₂O, bildet farblose, glänzende, schuppenförmige Kristalle, die sich leicht in Wasser lösen.

m-Xylol-4-selenosaures Natrium, C₈H₉SeO₃Na + 5H₂O, ist leicht löslich in Wasser, aus dem es in glänzenden Blättchen kristallisiert.

m-Xylol-4-selenosaures Barium, [C₈H₉SeO₃]₂Ba + 10H₂O, bildet schuppenförmige Kristalle.

Zwei Löslichkeits-Bestimmungen gaben folgende Werte: I. 9.3547 g bei 13° gesättigter Lösung des *m*-xylol-4-selenosauren Bariums hinterließen, bei 120° eingetrocknet: 1.3699 g wasserfreies Salz. II. 9.85 g bei 13° gesättigter Lösung hinterließen: 1.445 g wasserfreies Salz. Folglich lösen 100 Tle. Wasser von 13° nach I 17.16 g, nach II 17.2 g wasserfreies Salz, oder 1 Tl. wasserfreies Salz bedarf zu seiner Lösung nach I 5.83, nach II 5.81 Tle. Wasser von 13°.

m-Xylol-4-selenosaures Magnesium, [C₈H₉SeO₃]₂Mg + 8H₂O, spießförmige, in Wasser leicht lösliche Kristalle.

m-Xylol-4-selenosaures Zink, [C₈H₉SeO₃]₂Zn + 6H₂O, kristallisiert in feinen Nadeln.

Zwei Löslichkeits-Bestimmungen gaben folgende Werte: I. 10.9378 g bei 17° gesättigter Lösung des *m*-xylol-4-selenosauren Zinks hinterließen bei 110° eingetrocknet: 0.271 g wasserfreies Salz. II. 9.5953 g bei 17° gesättigter Lösung: 0.2356 g wasserfreies Salz. Folglich lösen 100 Tle. Wasser von 17° nach I 2.53, nach II 2.55 Tle. wasser-

⁵) Über die Ausführung der Selen-Bestimmungen vergl. B. 52, 1863 Anm. 1 [1919].

freies Zinksalz, oder 1 Tl. krystallwasser-haltiges Salz bedarf zu seiner Lösung nach I 32.83, nach II 32.57 Tle. Wasser von 17°.

m-Xylol-4-selenosaures Silber, $C_8H_9SeO_3Ag$, scheidet sich aus heißer konz. Lösung beim Erkalten wasserfrei in schimmernden, silberglänzenden Blättchen ab.

Zwei Löslichkeits-Bestimmungen gaben folgende Werte: I. 9.6902 g bei 10° gesättigter Lösung hinterließen bei 100° eingetrocknet: 0.3299 g Silbersalz. II. 8.754 g: 0.2977 g Silbersalz. Folglich bedarf nach I und II 1 Tl. Silbersalz zu seiner Lösung 28.3 g Wasser von 10°, oder in 100 Tln. Wasser von 10° sind 3.53 g Silbersalz löslich.

m-Xylol-4-selenosaures Kupfer, $[C_8H_9SeO_3]_2Cu + 6H_2O$, bildet bläulich grüne, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das wasserfreie Salz sieht hellblau aus.

m-Xylol-4-selenosaures Nickel, $[C_8H_9SeO_3]_2Ni + 5H_2O$, feine grüne, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

m-Xylol-4-selenosaures Kobalt, $[C_8H_9SeO_3]_2Co + 6H_2O$, feine schwach rötlich gefärbte Nadeln. Das wasserfreie Salz ist blau.

Zwei Löslichkeits-Bestimmungen gaben folgende Werte: I. 2.7524 g bei 17° gesättigter Salzlösung hinterließen bei 140—145° eingetrocknet: 0.1106 g wasserfreies Salz. II. 7.653 g Salzlösung: 0.3072 g wasserfreies Salz. Folglich lösen 100 Tle. Wasser von 17° nach I 4.186 g, nach II 4.182 g wasserfreies Salz, oder 1 Tl. krystallwasser-haltiges Salz bedarf zu seiner Lösung nach I 19.81, nach II 19.83 Tle. Wasser von 17°.

m-Xylol-4-sulfosäure und ihre Salze.

Oscar Jacobsen⁶⁾ hat seinerzeit gezeigt, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf *m*-Xylol hauptsächlich *m*-Xylol-4-sulfosäure-Dihydrat entsteht, das durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist. Die Stellung des Sulfoxyds bewies Jacobsen dadurch, daß er ihr Kaliumsalz sowohl mit Natriumformiat als mit Cyankalium verschmolz, in letzterem Fall das Nitril verseifte und so die bei 125—126° schmelzende 2.4-Dimethylbenzoesäure, die 1.2.4-Xylylsäure, erhielt.

Jacobsen stellte folgende vier Salze der *m*-Xylol-4-sulfosäure dar: das Bariumsalz, $C_8H_9SO_3)_2Ba$ nach dem Trocknen über Schwefelsäure, das Natriumsalz, $C_8H_9SO_3Na$, aus Alkohol krystallisiert, das Zinksalz, $(C_8H_9SO_3)_2Zn + 9H_2O$, das Kupfersalz, $(C_8H_9SO_3)_2Cu + 6H_2O$.

Soweit wir die Angaben von Jacobsen nachgeprüft haben, können wir sie bestätigen. Das aus Wasser krystallisierte Natriumsalz und das ebenso krystallisierte Bariumsalz enthalten je 2 H_2O , die sie beim Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure abgeben.

m-Xylol-4-sulfosäure-Dihydrat, $(CH_3)_2[1.3]C_6H_3[4].SO_3H + 2H_2O$, Schmp. 59—60°, scheidet sich aus Wasser in blätterförmigen oder langen, flachen, prismenförmigen Krystallen ab, unlöslich in Benzol und Chloroform.

m-Xylol-4-sulfosäure, $(CH_3)_2[1.3]C_6H_3[4].SO_3H$, entsteht aus ihrem Dihydrat im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd, sie ist löslich in Benzol und in Chloroform.

m-Xylol-4-sulfosaures Ammonium, $C_8H_9SO_3.NH_4$, scheidet sich als fein krystallinisches Pulver ab, wenn man in die Lösung von *m*-Xylol-4-sulfosäure in Chloroform trocknes Ammoniakgas einleitet; es ist leicht löslich in Wasser, aus dem es, ohne Krystallwasser zu binden, krystallisiert.

m-Xylol-4-sulfosaures Kalium, $C_8H_9SO_3K + H_2O$, feine, seidenglänzende Nadeln.

m-Xylol-4-sulfosaures Natrium, $C_8H_9SO_3Na + 2H_2O$, bildet ein fein krystallinisches, leicht verwitterndes Pulver.

6) B. 11, 18 [1878].

m-Xylol-4-sulfosaures Barium, $[C_8H_9SO_3]_2Ba + 2H_2O$, scheidet sich in kleinen, säulenförmigen, strahlig angeordneten Krystallen ab, die im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure ihr Krystallwasser abgeben.

m-Xylol-4-sulfosaures Magnesium, $[C_8H_9SO_3]_2Mg + 10H_2O$, krystallisiert in mikroskopisch kleinen, büschelartig angeordneten Nadeln.

m-Xylol-4-sulfosaures Zink, $[C_8H_9SO_3]_2Zn + 9H_2O$, bildet spießige, leicht verwitternde Krystalle.

m-Xylol-4-sulfosaures Silber, $C_8H_9SO_3Ag + H_2O$, krystallinisches, leicht in Wasser lösliches Pulver.

m-Xylol-4-sulfosaures Kupfer, $[C_8H_9SO_3]_2Cu + 6H_2O$, mikroskopisch-kleine, leicht verwitternde Nadeln⁷⁾.

m-Xylol-4-sulfosaures Nickel, $[C_8H_9SO_3]_2Ni + 6H_2O$, krystallisiert in hellgrünen, kleinen, an der Luft verwitternden Nadeln.

m-Xylol-4-sulfosaures Kobalt, $[C_8H_9SO_3]_2Co + 12H_2O$, leicht löslich, hell rosa gefärbt, fein krystallinisch, verwittert leicht. Das krystallwasser-freie Salz ist blau gefärbt.

Es ist nunmehr möglich, die drei freien Xylol-selenosäuren und je zehn ihrer Salze miteinander und mit den drei freien Xylol-sulfosäuren und deren zehn einander entsprechenden Salze zu vergleichen, wobei auf die früher für die *p*- und *o*-Verbindungen gegebene Zusammenstellung⁸⁾ verwiesen werden muß.

Die drei Xylol-selenosäuren krystallisieren aus Essigsäure-anhydrid und Eisessig natürlich wasserfrei, sie bilden aus Wasser krystallisiert Dihydrate, die im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium ihr Wasser abgeben und wieder in die wasserfreien Säuren übergehen. Die Ammoniumsalze der drei Xylol-selenosäuren krystallisieren auch aus wäßriger Lösung ohne Krystallwasser. Bei den neun anderen Salzen der drei Xylol-selenosäuren gleichen sich folgende Salze im Krystallwassergehalt.

- p*- und *o*-Kaliumsalz sind wasserfrei,
- p*- und *o*-Natriumsalz krystallisieren mit $4H_2O$,
- p*- und *o*-Bariumsalz krystallisieren mit $3H_2O$,
- p*- und *m*-Magnesiumsalz krystallisieren mit $8H_2O$,
- o*- und *m*-Zinksalz krystallisieren mit $6H_2O$,
- o*- und *m*-Silbersalz sind wasserfrei,
- o*- und *m*-Kupfersalz krystallisieren mit $6H_2O$,
- o*- und *m*-Nickelsalz krystallisieren mit $5H_2O$.

Nur die Kobaltsalze der drei Säuren haben alle drei einen verschiedenen Gehalt an Krystallwasser.

Wie die drei Xylol-selenosäuren, so bilden auch die drei Xylol-sulfosäuren Dihydrate, die ihre $2H_2O$ ebenfalls im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium abgeben. In den sechs Dihydraten sind offenbar die $2H_2O$ an das Selenoxyl und Sulfoxyl in ähnlicher Weise gebunden anzunehmen, wie die $2H_2O$ in der krystallisierten Oxalsäure an Carboxyl.

Die Ammoniumsalze der drei Xylol-sulfosäuren krystallisieren, wie die der drei Xylol-selenosäuren, aus Wasser krystallwasserfrei.

Vergleicht man die übrigen neun Salze der drei Xylol-sulfosäuren miteinander, so zeigen folgende Salze denselben Krystallwassergehalt:

⁷⁾ E. Weinberg hat es in »großen, hellbraunen« — soll wohl heißen: »hellblauen, rhombischen Tafeln« erhalten; vergl. B. 11, 20 Anm. [1878].

⁸⁾ B. 52, 1873 [1919].

- p*- und *m*-Kaliumsalz krystallisieren mit H_2O ,
p- und *m*-Silbersalz krystallisieren mit H_2O ,
o- und *m*-Bariumsalz krystallisieren mit $2H_2O$,
o- und *m*-Kupfersalz krystallisieren mit $6H_2O$,
o- und *m*-Nickelsalz krystallisieren mit $6H_2O$.

Dagegen haben die Natrium-, Magnesium-, Zink- und Kobaltsalze der drei Xylol-sulfosäuren einen verschiedenen Krystallwassergehalt. Die neun *p*- und *o*-xylol-sulfosäuren Metallsalze zeigen keine Übereinstimmung im Krystallwassergehalt.

Schon früher sind die neun Metallsalze der *p*-Xylol-selenosäure mit den entsprechenden Salzen der *p*-Xylol-sulfosäure verglichen und für die Mg-, Zn-, Ag-, Ni- und Co-Salze Übereinstimmung des Krystallwassergehaltes festgestellt worden, während der Krystallwassergehalt der K-, Ag-, Cu- und Co-Salze der *o*-Xylol-selenosäure und der *o*-Xylol-sulfosäure der gleiche ist.

Dagegen enthalten nur die Cu-Salze der *m*-Xylol-selenosäure und der *m*-Xylol-sulfosäure gleichviel Krystallwasser, — eine Tatsache, die etwas dafür sprechen könnte, daß das Selenoxyl in der *m*-Xylol-selenosäure eine andere Stellung einnimmt als das Sulfoxyl in der *m*-Xylol-sulfosäure.

208. Paul Nylén:

Beitrag zur Kenntnis der organischen Phosphorverbindungen.

(Eingegangen am 5. Mai 1924.)

I. Die Reaktion zwischen Natriumphosphit und chlor-essigsäurem Natrium.

Die Alkalisalze der arsenigen Säure reagieren bekanntlich mit Alkyljodid in Wasser-Alkohol-Lösung unter Bildung von Alkylarsinsäuren. Diese von G. Meyer 1883 entdeckte und später von mehreren Forschern¹⁾ studierte Reaktion hat sich als der einfachste Weg zur Darstellung dieses Verbindungstypus erwiesen. Schon vor mehreren Jahren hat L. Ramberg²⁾ gefunden, daß sich chlor-essigsäures Natrium in analoger Weise glatt und nahezu quantitativ mit Natriumarsenit umsetzt und dabei Arson-essigsäure, $HOOC \cdot CH_2 \cdot AsO(OH)_2$, gibt. Da mich Prof. Ramberg zu einer Untersuchung über analoge Phosphorverbindungen anregte, lag es am nächsten, die Umsetzung zwischen Salzen der Chlor-essigsäure und der phosphorigen Säure zu studieren.

Für die Struktur der phosphorigen Säure und ihrer Salze sind zwei Formeln vorgeschlagen, die symmetrische sogenannte Enol-Form $P(OH)_3$, mit 3-wertigem Phosphor und die asymmetrische Aldol-Form $O:PH(OH)_2$, mit 5-wertigem Phosphor, und man ist bekanntlich ziemlich allgemein geneigt, ein tautomeres Gemisch beider Formen, in dem die Aldol-Form überwiegt, anzunehmen³⁾. Diese Aldol-Form des Natriumphosphits hat

¹⁾ Literatur siehe bei Palmer, Am. Soc. 45, 3023 [1923].

²⁾ Privatmitteilung. Inzwischen hat Palmer, l. c., eine Abhandlung über denselben Gegenstand veröffentlicht.

³⁾ vergl. besonders Arbusow, M. 38, 161, 293, 687 [1906]. Die bekannte Koordinationsformel von Werner $\begin{bmatrix} O & O \\ & P \\ O & H \end{bmatrix} H_2$ ist in gewissem Sinne mit der Aldol-Form vergleichbar.