

11. Chemische Kampfstoffe VI¹⁾.

Dipolmomente von Augenreizstoffen (Tränengasen)

von H. Mohler.

(Mitbearbeitet von J. Sorge)

(24. XII. 37.)

Die chemischen Kampfstoffe sind durch die Anwesenheit chromophorer Gruppen ausgezeichnet und absorbieren nach *H. Mohler* und *J. Pólya*²⁾ daher selektiv. Zur Charakterisierung des Chromophors dient die von *P. Ramart-Lucas*³⁾ gegebene Einteilung. Die selektive Absorption ergibt sich als eine erste gemeinsame Eigenschaft chemischer Kampfstoffe. Ein zweites charakteristisches Merkmal liegt in der Anordnung der Chromophore in Form von R_1-R_1 -Systemen. Mit R_1 werden Chromophore im Sinne der Einteilung von *Ramart-Lucas* bezeichnet⁴⁾. R_1-R_1 heisst, dass die Chromophore sich in Nachbarstellung befinden. Die weitere gemeinsame Eigenschaft besteht also darin, dass die chemischen Kampfstoffe mindestens zwei Chromophore enthalten und zwei Chromophore in Nachbarstellung angeordnet sind⁵⁾. Aus theoretischen Überlegungen wurde als drittes gemeinsames Merkmal die Polarität der chemischen Kampfstoffe abgeleitet⁶⁾.

Es handelt sich nun darum, den experimentellen Beweis für das Vorliegen von Dipolen in chemischen Kampfstoffen zu erbringen. Als erste Gruppe werden die Augenreizstoffe behandelt.

Die zur Bestimmung von Molekularpolarisation und Dipolmoment von uns angewandte Messtechnik wurde früher beschrieben⁷⁾. Mit Ausnahme von ω -Chlor-acetophenon, ω -Brom-acetophenon und Brom-benzyl-cyanid, die wegen ihrer zu geringen Hexanlöslichkeit in Benzol gemessen werden mussten, konnten alle Substanzen in Hexan untersucht werden. Die Eigenschaften des Hexans wurden in der früheren Arbeit mitgeteilt. Das verwendete Benzol, reinst,

¹⁾ V. Mitteilung *Helv.* **20**, 1188 (1937).

²⁾ *Helv.* **19**, 283, 1222, 1239 (1936); **20**, 287, 1188 (1937).

³⁾ Structures des molécules et spectres d'absorption, *Traité de Chimie organique* **2**, Paris (1934).

⁴⁾ *H. Mohler*, *Helv.* **20**, 289 (1937).

⁵⁾ Eine Ausnahme bildet β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid. Diese Verbindung wird als „König“ der chemischen Kampfstoffe bezeichnet und bedarf einer besonderen Behandlung.

⁶⁾ Vortrag von *H. Mohler* an der diesjährigen Jahresversammlung des schweiz. Vereins analyt. Chemiker, am 12. Juni 1937 in Baden. Ref. in *Ch. Z.* **61**, 798 (1937); s. a. *Helv.* **20**, 289 (1937).

⁷⁾ *Helv.* **20**, 1447 (1937).

thiophenfrei wurde über Phosphorpentoxyd destilliert und nur der bei $79,8^{\circ}$ übergehende Anteil verwendet, der folgendermassen charakterisiert werden konnte:

$$\begin{aligned} \epsilon &= 2,285, & d_{20} &= 0,8763 \\ A &= 0,3422, & B &= 14,55. \end{aligned}$$

Mit Ausnahme von Chloraceton und Brommethyl-äthyl-keton, deren Erstarrungspunkte unter -70° liegen, wurde bei allen untersuchten Augenreizstoffen aus Dielektrizitätskonstante und Dichte der festen Substanz auch das Ultrarotglied¹⁾ ermittelt. Zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante wurde der mit der flüssigen Substanz gefüllte Kondensator in eine Kältemischung (Eis-Kochsalz oder festes Kohlendioxyd) gebracht und während des Erstarrens der Substanz fortlaufend die Kapazität des Kondensators gemessen. Dadurch erhält man für die Dielektrizitätskonstante eine Kurve, die sich asymptotisch dem Wert der Dielektrizitätskonstante für die feste Substanz nähert. Durch mehrmaliges Schmelzen und Erstarrenlassen der Substanz im Kondensator war es möglich, die Reproduzierbarkeit der Messungen zu kontrollieren. Die festen Substanzen wurden zur Messung geschmolzen und hierauf die Dielektrizitätskonstante wie bei flüssigen Stoffen bestimmt.

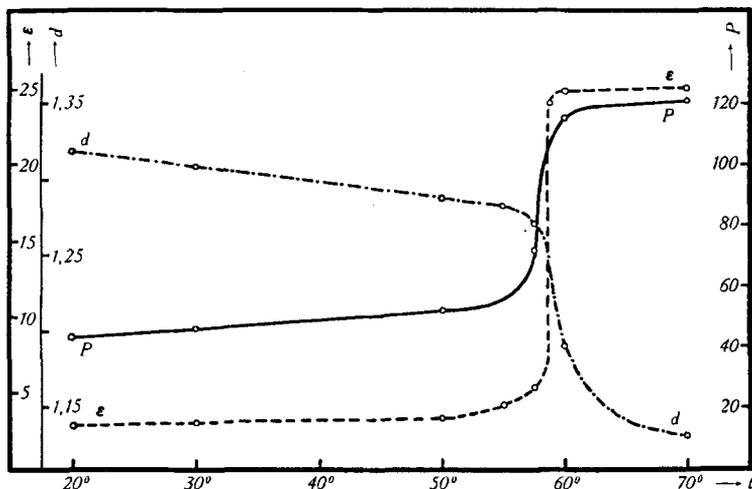


Fig. 1.

¹⁾ Gegen das auch von uns angewandte Verfahren von *Ebert* wird geltend gemacht, (*H. A. Stuart*, Molekülstruktur, Berlin, 1934), dass selbst im festen Körper, wenn man nicht zu genügend tiefen Temperaturen herabgeht, eine Orientierung der Dipole noch möglich ist. Wir bestimmen ϵ auch bei Temperaturen, die wesentlich unter dem Erstarrungspunkt liegen, so dass die Orientierung der Dipole weitgehendst ausgeschaltet wird. Zudem beträgt der Anteil des Ultrarotgliedes ($P_A = P_{UR}$) nur 10—15% von P_E und liefert also für den Wert von μ nur einen Beitrag von ca. 2%, was innerhalb der Fehlergrenze der ganzen Momentmessung liegt. Aus diesen Gründen haben wir keine Bedenken, nach dem Verfahren von *Ebert* zu arbeiten.

Eine solche Darstellung ist in Fig. 1 am Beispiel des ω -Chloracetophenons gezeigt. Neben ϵ ist auf der linken Ordinate noch die Dichte d und auf der rechten Ordinate die jeweils daraus resultierende Molekularpolarisation P gegen die Temperatur t aufgetragen. Am Schmelzpunkt der Substanz (59°) zeigen die ϵ - und P -Kurven einen steilen Anstieg, der durch das plötzliche Auftreten der Orientierungspolarisation beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand bedingt ist. Die Höhe dieses Anstiegs bei der P -Kurve ergibt somit direkt den Wert für P_0 .

1. Chloraceton.

Chloraceton rein (*Siegfried*). Das farblose Präparat wurde zweimal destilliert. Sdp. $_{723\text{ mm}}$ 118° . Lösungsmittel: Hexan. (Tab. 1.)

Tabelle 1.

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|--------|--------|--------|--------|
| Molenbruch Chloraceton . . . | 0,0310 | 0,0548 | 0,0720 | 0,0870 |
| Dielektrizitätskonstante . . . | 2,089 | 2,208 | 2,289 | 2,365 |
| Dichte | 0,7011 | 0,7076 | 0,7122 | 0,7164 |
| Mittel $a\epsilon_1 = 4,86$ $a\epsilon_1$. . . | 4,80 | 4,89 | 4,86 | 4,88 |
| Mittel $bd_1 = 0,2696$ bd_1 . . . | 0,2674 | 0,2702 | 0,2695 | 0,2712 |

$$P_\infty = 137,0, \quad P_E = 20,93^1), \quad P_{A+O} = 116,07; \quad \mu = 2,35 \times 10^{-18} \text{ e. s. E.}$$

Nach der Literatur: $2,15^2$). In unserem Wert ist das Ultrarotglied eingeschlossen. Da trotzdem die Differenz zwischen dem von uns ermittelten Wert und dem Literaturwert nicht mehr innerhalb der Fehlergrenze liegt, haben wir die Messungen an einem Präparat anderer Herkunft wiederholt. Dabei handelte es sich um ein von *Fraenkel* und *Landau* reinst geliefertes Chloraceton, das zweimal im Vakuum destilliert worden war. Sdp. $_{721\text{ mm}}$ $118,2^\circ$. Unsere Messungen an dieser Substanz ergaben einen Wert für das Dipolmoment von $2,36 \times 10^{-18}$, was mit dem aus den Messungen am ersten Präparat ermittelten Wert übereinstimmt. Die Abweichung vom angegebenen Literaturwert lässt sich zum Teil auch dadurch erklären, dass dieser Wert auf Grund der Temperaturabhängigkeit des Moments im Gaszustand erhalten worden war.

2. Bromaceton.

Bromaceton rein (*Fraenkel* und *Landau*) wurde zweimal im Vakuum destilliert und die zweite Fraktion der letzten Destillation, die bei 34° und 18 mm übergang, verwendet. Sdp. $_{720\text{ mm}}$ 136° . Lösungsmittel: Hexan. (Tab. 2.)

¹⁾ Aus den Atomrefraktionen berechnet.

²⁾ Tabellen *O. Fuchs* und *K. L. Wolf*, Dielektrische Polarisation, Jahr- und Handbuch der chem. Physik, 6, Abschn. IB, Leipzig (1935).

Tabelle 2.

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|--------|--------|--------|--------|
| Molenbruch Bromaceton . . . | 0,0169 | 0,0275 | 0,0410 | 0,0490 |
| Dielektrizitätskonstante . . . | 2,032 | 2,096 | 2,172 | 2,225 |
| Dichte | 0,7033 | 0,7098 | 0,7183 | 0,7230 |
| Mittel $a\varepsilon_1 = 5,349$ $a\varepsilon_1$ | 5,435 | 5,361 | 5,337 | 5,264 |
| Mittel $bd_1 = 0,6182$ bd_1 . . . | 0,6203 | 0,6322 | 0,6218 | 0,6162 |

$$P_\infty = 148,0$$

$$P_{A+E} = 27,9; \quad \varepsilon_{-60^\circ} = 2,85, \quad d_{-60^\circ} = 1,930$$

$$P_E = 23,8^1), \quad P_A = 4,1, \quad P_O = 120,1; \quad \mu = 2,38 \times 10^{-18} \text{ e. s. E.}$$

3. Brommethyl-äthyl-keton.

Brommethyl-äthyl-keton gereinigt (*Fraenkel* und *Landau*) war rot gefärbt. Es wurde durch dreimalige Destillation im Vakuum sehr rein erhalten. Sdp._{15 mm} 36°. Nach dem Mikrosiedepunkt bei 720 mm von 143° lag CH₂Br-CO-CH₂-CH₃ und nicht CH₃-CO-CH₂-CH₂Br, das bei 133—134° siedet, vor. Lösungsmittel: Hexan. (Tab. 3.)

Tabelle 3.

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|--------|--------|--------|--------|
| Molenbruch Brommethyl-äthyl- keton | 0,0249 | 0,0382 | 0,0498 | 0,0903 |
| Dielektrizitätskonstante | 2,059 | 2,117 | 2,186 | 2,400 |
| Dichte | 0,7079 | 0,7168 | 0,7241 | 0,7493 |
| Mittel $a\varepsilon_1 = 4,87$ $a\varepsilon_1$ | 4,79 | 4,64 | 4,94 | 5,09 |
| Mittel $bd_1 = 0,6202$ bd_1 | 0,6074 | 0,6290 | 0,6288 | 0,6158 |

$$P_\infty = 142,4, \quad P_E = 28,4^1), \quad P_{A+O} = 114,0; \quad \mu = 2,33 \times 10^{-18} \text{ e. s. E.}$$

4. ω -Chlor-acetophenon.

ω -Chlor-acetophenon reinst (*Kahlbaum*) wurde zweimal aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Die rein weissen, nadelförmigen Krystalle schmolzen bei 58,8°. Lösungsmittel: Benzol. (Tab. 4.)

Tabelle 4.

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|--------|--------|--------|--------|
| Molenbruch ω -Chlor-acetophe- non | 0,0128 | 0,0201 | 0,0270 | 0,0371 |
| Dielektrizitätskonstante | 2,511 | 2,635 | 2,727 | 2,974 |
| Dichte | 0,8829 | 0,8864 | 0,8900 | 0,8951 |
| Mittel $a\varepsilon_1 = 17,86$ $a\varepsilon_1$ | 17,73 | 17,38 | 16,40 | 18,56 |
| Mittel $bd_1 = 0,5080$ bd_1 | 0,5077 | 0,5083 | 0,5082 | 0,5078 |

$$P_\infty = 297,7$$

$$P_{A+E} = 48,7; \quad \varepsilon_{20^\circ} = 2,76, \quad d_{20^\circ} = 1,318$$

$$P_E = 40,9^1), \quad P_A = 4,3, \quad P_O = 248; \quad \mu = 3,26 \times 10^{-18} \text{ e. s. E.}$$

¹⁾ Aus den Atomrefraktionen berechnet.

5. *ω*-Brom-acetophenon.

ω-Brom-acetophenon reinst (*Kahlbaum*). Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden rein weisse, blättchenförmige Krystalle erhalten. Smp. 51,2°. Lösungsmittel: Benzol. (Tab. 5.)

Tabelle 5.

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|--------|--------|--------|--------|
| Molenbruch <i>ω</i> -Brom-acetophenon | 0,0055 | 0,0198 | 0,0233 | 0,0311 |
| Dielektrizitätskonstante. | 2,360 | 2,583 | 2,650 | 2,768 |
| Dichte | 0,8814 | 0,8950 | 0,8986 | 0,9053 |
| Mittel $a\varepsilon_1 = 14,73$ $a\varepsilon_1$ | 13,60 | 15,00 | 15,60 | 14,72 |
| Mittel $bd_1 = 0,942$ bd_1 | 0,925 | 0,946 | 0,955 | 0,943 |

$$P_\infty = 253,8$$

$$P_{A+E} = 49,8; \quad \varepsilon_{20^\circ} = 3,18, \quad d_{20^\circ} = 1,682$$

$$P_E = 43,3^1), \quad P_A = 6,5, \quad P_O = 204,0; \quad \mu = 3,11 \times 10^{-18} \text{ e. s. E.}$$

6. Benzylbromid.

Benzylbromid reinst (*Siegfried*) wurde zweimal im Vakuum fraktioniert. Sdp._{18 mm} 76,5°. Sdp._{719 mm} 194°. Smp. — 4°. Lösungsmittel: Hexan. (Tab. 6.)

Tabelle 6.

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|--------|--------|--------|--------|
| Molenbruch Benzylbromid | 0,0165 | 0,0371 | 0,0486 | 0,1014 |
| Dielektrizitätskonstante. | 1,998 | 2,070 | 2,113 | 2,295 |
| Dichte | 0,7053 | 0,7207 | 0,7295 | 0,7684 |
| Mittel $a\varepsilon_1 = 3,52$ $a\varepsilon_1$ | 3,52 | 3,50 | 3,56 | 3,50 |
| Mittel $bd_1 = 0,7526$ bd_1 | 0,7594 | 0,7512 | 0,7546 | 0,7453 |

$$P_\infty = 111,2$$

$$P_{A+E} = 36,45; \quad \varepsilon_{-10^\circ} = 2,70, \quad d_{-10^\circ} = 1,697$$

$$P_E = 33,49^1), \quad P_A = 2,96, \quad P_O = 74,7; \quad \mu = 1,88 \times 10^{-18} \text{ e. s. E.}$$

Nach der Literatur 1,85²⁾.

7. Brom-benzyl-cyanid.

Brom-benzyl-cyanid gereinigt (*Fraenkel* und *Landau*). Das dunkelrote Produkt wurde im Vakuum destilliert. Das Destillat war gelb und wurde mit der doppelten Hexanmenge geschüttelt, vom Unlöslichen getrennt und das Hexan im Vakuum abgedampft. Der

¹⁾ Aus den Atomrefraktionen berechnet.

²⁾ Tabellen *O. Fuchs* und *K. L. Wolf*, loc. cit.

hellgelbe Rückstand wurde in wenig Alkohol gelöst, durch Wasserzusatz wieder ausgefällt und in Hexan aufgenommen. Nach dem Trocknen der Hexanlösung mit Natriumsulfat wurde das Hexan im Vakuum abgedampft. Schwachgelbe, strahlige Krystalle. Smp. 29,3°. Lösungsmittel: Benzol. (Tab. 7.)

Tabelle 7.

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|--------|--------|--------|--------|
| Molenbruch Brom-benzyl-cyanid | 0,0087 | 0,0117 | 0,0176 | 0,0300 |
| Dielektrizitätskonstante | 2,436 | 2,491 | 2,576 | 2,787 |
| Dichte | 0,8842 | 0,8869 | 0,8923 | 0,9036 |
| Mittel $a\varepsilon_1 = 17,22$ $a\varepsilon_1$ | 17,43 | 17,67 | 16,56 | 17,21 |
| Mittel $bd_1 = 0,9101$ bd_1 | 0,9117 | 0,9092 | 0,9105 | 0,9091 |

$$P_\infty = 289,9$$

$$P_{A+E} = 50,75; \quad \varepsilon_{10^\circ} = 2,96, \quad d_{10^\circ} = 1,5261$$

$$P_E = 43,76^1), \quad P_A = 6,99, \quad P_O = 239,15; \quad \underline{\mu = 3,37 \times 10^{-18}} \text{ e. s. E.}$$

8. ω -Bromxylo.

ω -Bromxylo (para-) reinst (*Fraenkel* und *Landau*). Die bei der Destillation im Vakuum gewonnene Fraktion vom Sdp._{15 mm} 86—88° krystallisierte teilweise in farblosen Nadeln vom Smp. 22,8°. Sie wurden vom flüssig gebliebenen Teil abgetrennt. Lösungsmittel: Hexan. (Tab. 8.)

Tabelle 8.

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|--------|--------|--------|--------|
| Molenbruch ω -Bromxylo . . . | 0,0128 | 0,0237 | 0,0387 | 0,0669 |
| Dielektrizitätskonstante | 1,992 | 2,048 | 2,107 | 2,210 |
| Dichte | 0,7025 | 0,7106 | 0,7215 | 0,7429 |
| Mittel $a\varepsilon_1 = 4,29$ $a\varepsilon_1$ | 4,07 | 4,55 | 4,52 | 4,04 |
| Mittel $bd_1 = 0,7502$ bd_1 | 0,7595 | 0,7506 | 0,7423 | 0,7485 |

$$P_\infty = 134,8$$

$$P_{A+E} = 43,82; \quad \varepsilon_{10^\circ} = 2,98; \quad d_{10^\circ} = 1,699$$

$$P_E = 38,11^1), \quad P_A = 5,71, \quad P_O = 90,98; \quad \underline{\mu = 2,07 \times 10^{-18}} \text{ e. s. E.}$$

Auf die aus den vorliegenden Messungen bezüglich der Molekularstruktur der untersuchten Verbindungen zu ziehenden Schlüsse treten wir später ein.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

¹⁾ Aus den Atomrefraktionen berechnet.