

Methyl-benzpyren wurde über das Pikrat gereinigt und schmolz nach Umkrystallisieren aus Propylalkohol bei 171—172,5°. Der Mischschmelzpunkt mit Benzpyren ergab keine Depression.

7-Methyl-naphtafluoren. Die Substanz wurde nach *Cook*<sup>1)</sup> synthetisch gewonnen und aus Dibutyläther umkrystallisiert. Smp. 301°. Der damit zu vergleichende Körper besass nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Dibutyläther denselben Schmelzpunkt.

2,3-Cyclopenteno-phenanthren war ein synthetisches Produkt<sup>2)</sup>, das nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Smp. 85—85,5°.

Dihydro-chrysen war nach folgender Vorschrift hergestellt worden<sup>3)</sup>: 2,3 g Chrysen wurden in einer *Schlenk*-Röhre in Stickstoffatmosphäre in 250 cm<sup>3</sup> Äther mit einem Überschuss von Lithium geschüttelt. Die dabei gebildete tief braunschwarze Organo-Lithiumverbindung wurde vom überschüssigen Metall unter Stickstoff in eine zweite *Schlenk*-Röhre abdekantiert und vorsichtig mit Alkohol versetzt. Nach eingetretener Entfärbung wurde in verdünnte Schwefelsäure eingegossen und die ätherische Schicht mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Der feste Rückstand wurde aus Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert. Smp. 167—169°. Ausbeute 90%.

$C_{18}H_{14}$	Ber. C 93,9	H 6,1%
	Gef. „ 93,1	„ 6,7%

Alle Substanzen wurden in Hexan gemessen. Die Aufnahmetechnik wurde früher mitgeteilt<sup>4)</sup>.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

### 30. Chemische Kampfstoffe XII.

#### Lichtabsorption von Nasen- und Rachenreizstoffen, Lungengiften und Hautgiften im kurzwelligen Ultraviolett

von H. Mohler und J. Sorge.

(30. XII. 38.)

In den Arbeiten II<sup>5)</sup> und III<sup>6)</sup> wurden Spektren der vier Kampfstoffklassen mitgeteilt, deren Aufnahme bis ins Gebiet von 215 m $\mu$  reichte. Die aus den Messungen sich ergebenden charakteristischen Eigenschaften wurden in vier Tabellen zusammengestellt. In vorliegender Arbeit sollen einige neue Messungen mitgeteilt werden, die sich hauptsächlich auf das Gebiet zwischen 250 und 185 m $\mu$  erstrecken. Ein grosser Teil der gemessenen Kampfstoffe zeigt auch in diesem Gebiet selektive Absorptionseffekte, die unter Umständen zur Identifizierung und analytischen Bestimmung der betreffenden Körper herangezogen werden können.

<sup>1)</sup> *Cook* und Mitarbeiter, loc. cit.

<sup>2)</sup> *E. Bergmann* und *O. Blum-Bergmann*, Amer. Soc. **58**, 1678 (1936).

<sup>3)</sup> Diss. *E. Bograchov*, Jerusalem 1938.

<sup>4)</sup> *H. Mohler* und *J. Pólya*, Helv. **19**, 283 (1936) und *H. Mohler*, Helv. **20**, 282 (1937).

<sup>5)</sup> *H. Mohler* und *J. Pólya*, Helv. **19**, 1222 (1936).

<sup>6)</sup> *H. Mohler* und *J. Pólya*, Helv. **19**, 1239 (1936).

I. Nasen- und Rachenreizstoffe.

(Blaukreuzkampfstoffe.)

Diphenyl-arsin-chlorid (Clark I). Die in früheren Arbeiten für diese Substanz erhaltene Kurve zeigte drei Inflexionsgebiete bei  $350\text{ m}\mu$  ( $\log \varepsilon = 1,42$ ), bei  $\sim 290\text{ m}\mu$  ( $\log \varepsilon = 2,8$ ) und bei  $250\text{ m}\mu$  ( $\log \varepsilon = 3,4$ ). Ein Maximum wurde damals nicht erhalten, da sich die Aufnahme dieser Substanz wegen einer durch die ultraviolette Belichtung hervorgerufenen photochemischen Umsetzung ausserordentlich schwierig gestaltete. Eine verdünnte Hexanlösung von Clark I trübt sich beim erstmaligen Belichten stark; jene Messungen mussten daher mit vorbelichteten Lösungen ausgeführt werden. Durch sehr kurze Expositionszeiten war es nun möglich, unbelichtete Lösungen von Clark I aufzunehmen, die ein Maximum bei  $270\text{ m}\mu$  ( $\log \varepsilon = 4,0$ ) erkennen liessen (Fig. 1). Dieses Maximum trat auch noch nach 10 Minuten langem Belichten der Lösungen mit der Quarzlampe auf, jedoch war es nun bedeutend weniger ausgeprägt und zeigte bei  $268\text{ m}\mu$  nur noch einen Extinktionswert von  $\log \varepsilon = 3,3$ . Wurde die Lösung noch länger belichtet, so verschwand das Maximum und an seine Stelle trat die bereits erwähnte Inflexion bei  $\sim 250\text{ m}\mu$  ( $\log \varepsilon = 3,4$ ). Wegen der in verdünnten Clark-Lösungen auftretenden starken Trübung konnte die Substanz nur bis  $240\text{ m}\mu$  gemessen werden.

Diphenyl-arsin-cyanid (Clark II). Im Gebiete von  $270\text{—}240\text{ m}\mu$  wurden einige neue Banden und Inflexionen erhalten, die den Benzolkernen zugekommen dürften. Das erste Band erscheint bei  $270\text{ m}\mu$  ( $\log \varepsilon = 3,0$ ), darauf folgen bei  $\sim 260\text{ m}\mu$  eine Inflexion ( $\log \varepsilon = 3,1$ ) und ein zweites Band bei  $254\text{ m}\mu$  ( $\log \varepsilon = 3,4$ ). Eine weitere Inflexion bei  $247\text{ m}\mu$  ( $\log \varepsilon = 3,7$ ) leitet zu einem dritten Band bei  $242\text{ m}\mu$  über, dessen Extinktion  $\log \varepsilon = 4,0$  beträgt. Dazu tritt bei  $227\text{ m}\mu$  ein viertes Band ( $\log \varepsilon = 4,40$ ), das zu einer bei  $200\text{ m}\mu$  liegenden Inflexion ( $\log \varepsilon \sim 5,2$ ) führt (Fig. 1).

Phenarsazinchlorid (Adamsit). Da diese Substanz durch ein weitgehendes Reinigungsverfahren in bisher von uns noch nicht erreichter Reinheit erhalten werden konnte, wurde ihre Kurve über den ganzen ultravioletten Bereich neu gemessen. Die neue Kurve (Fig. 2) zeigt gegenüber früheren Messungen eine bedeutend ausgeprägtere Struktur und eine allgemeine Erhöhung der Extinktion. Das Spektrum dieses Körpers besitzt grosse Ähnlichkeit mit dem eines polycyclischen Kohlenwasserstoffs. Wir können bei dieser Kurve drei Absorptionsgebiete unterscheiden:

- I.  $400\text{—}310\text{ m}\mu$
- II.  $310\text{—}240\text{ m}\mu$
- III. unterhalb  $240\text{ m}\mu$

Das Gebiet I zeigt nach einer schwachen Inflexion bei  $390\text{ m}\mu$  ein sehr breites Band, dessen Maximum bei  $357\text{ m}\mu$  ( $\log \varepsilon = 3,74$ ) liegt. In diesem Gebiet zeigen alle kondensierten Systeme mit mehr als zwei Benzolkernen eine Bandenserie, deren Höhe zwischen  $\log \varepsilon \sim 2,5$  (beim Anthrazen) und  $\log \varepsilon \sim 4,6$  (bei Benzopyren und Perylen) schwankt<sup>1)</sup>. Während kondensierte Benzolkerne in diesem Gebiet Struktur zeigen, fehlt diese im vorliegenden Falle.

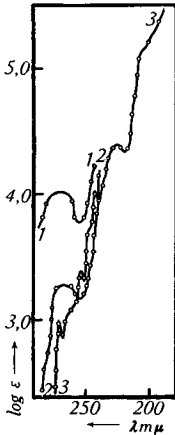


Fig. 1.

- 1) Diphenyl-arsin-chlorid unbelichtet.
- 2) Diphenyl-arsin-chlorid 10' belichtet.
- 3) Diphenyl-arsin-cyanid.

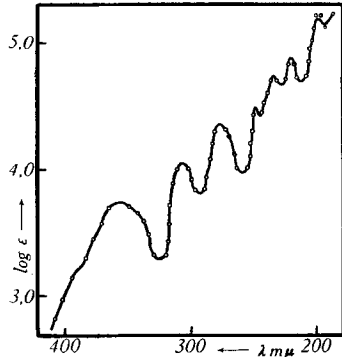


Fig. 2.

Phenarsazinchlorid.

Im Gebiet II finden sich drei Absorptionsmaxima bei  $306\text{ m}\mu$  ( $\log \varepsilon = 4,06$ ), bei  $276\text{ m}\mu$  ( $\log \varepsilon = 4,36$ ) und bei  $248\text{ m}\mu$  ( $\log \varepsilon = 4,50$ ), die ebenfalls keine Struktur zeigen. Das Gebiet III enthält nochmals drei sehr hohe Banden bei  $233\text{ m}\mu$  ( $\log \varepsilon = 4,74$ ), bei  $220\text{ m}\mu$  ( $\log \varepsilon \sim 4,9$ ) und endlich bei  $198\text{ m}\mu$  ( $\log \varepsilon \sim 5,2$ ).

Der gesamte Habitus der Kurve lässt vermuten, dass die freien Elektronenpaare des Arsens und des Stickstoffs mit den  $\pi$ -Elektronen der Benzolkerne gekoppelt sind. Möglicherweise ist auch die Kurve von Clark II diesem Effekt zuzuschreiben.

## II. Lungengifte.

### (Grünkreuzkampfstoffe.)

Chlorpikrin. Bei dieser Substanz wurde ein weiteres Maximum festgestellt, das bei  $205\text{ m}\mu$  liegt (Fig. 3). Es ist mit  $\log \varepsilon = 3,5$  wesentlich höher als das früher mitgeteilte<sup>2)</sup> Band bei  $276\text{ m}\mu$  ( $\log \varepsilon = 1,72$ ) und erlaubt daher den Nachweis dieser Substanz mit wesentlich geringerer Menge als bisher durchzuführen.

<sup>1)</sup> H. Mohler und J. Sorge, Helv. **22**, 229 (1939).

<sup>2)</sup> H. Mohler und J. Pólya, loc. cit.

Chlorameisensäure-methylester und Perstoff wurden ebenfalls bis  $185\text{ m}\mu$  gemessen, jedoch konnte bis jetzt noch kein selektiver Absorptionseffekt der beiden Substanzen in diesem Gebiet festgestellt werden. Vielleicht führen Messungen mit dem Vakuumspektrographen zu einem Ergebnis. Wir sind mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt.

### III. Hautgifte.

(Gelbkreuzkampfstoffe.)

Äthyl-arsin-dichlorid (Fig. 4). Diese Substanz, für die bisher noch keine charakteristische Absorption erhalten werden konnte, zeigt nun nach unseren neuesten Messungen ein Maximum bei  $241\text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3,25$ ). Dieser Absorptionseffekt ist möglicherweise dem Arsenchromophor zuzuordnen. An derselben Stelle zeigt das als Modellkörper aufgenommene Arsentrichlorid eine deutliche Inflexion ( $\log \epsilon = 2,7$ ); die weiter unten besprochenen Lewisite weisen ebenfalls in diesem Gebiet eine Inflexion mit einer Extinktion von  $\log \epsilon \sim 3,3$  auf.

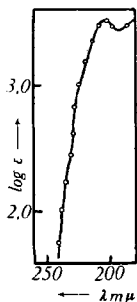


Fig. 3.  
Chlorpikrin.

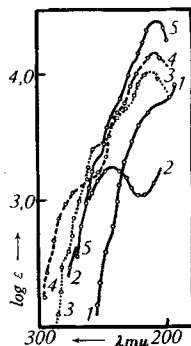


Fig. 4

- 1) Arsentrichlorid.
- 2) Äthyl-arsin-dichlorid.
- 3)  $\beta$ -Chlorvinyl-arsin-dichlorid.
- 4)  $\beta, \beta'$ -Dichlor-divinyl-arsin-chlorid.
- 5)  $\beta, \beta', \beta''$ -Trichlor-trivinyl-arsin.

$\beta$ -Chlorvinyl-arsin-dichlorid (Lewisit I),  $\beta, \beta'$ -Dichlor-divinyl-arsin-chlorid (Lewisit II),  $\beta, \beta', \beta''$ -Trichlor-trivinyl-arsin (Lewisit III) (Fig. 4). Neben der bereits erwähnten Inflexion und einer weiteren bei  $230\text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3,8$ ) besitzen die Kurven dieser drei Substanzen ein Maximum im Gebiet zwischen  $220$  und  $200\text{ m}\mu$ , dessen Höhe von Lewisit I bis Lewisit III zunimmt; im gleichen Sinne tritt eine Verschiebung nach kürzeren Wellen ein. Die genauen Lagen dieser Maxima sind folgende:

Lewisit I =  $214\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,00$ ,  $\epsilon = 10000$

Lewisit II =  $209\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,15$ ,  $\epsilon = 14000$

Lewisit III =  $207\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,41$ ,  $\epsilon = 26000$

(Arsentrichlorid zeigt in diesem Gebiet eine Inflexion)

Mit steigender Zahl der Vinylgruppen in der Molekel wächst auch die Extinktionshöhe. In der Zusammenstellung sind noch die Werte für  $\epsilon$  angegeben; sie lassen erkennen, dass die Extinktionserhöhung von Lewisit II gegenüber Lewisit I bedeutend geringer ist als die von Lewisit III gegenüber Lewisit II, und zwar beträgt erstere mit 4000 genau  $\frac{1}{3}$  der letzteren mit 12000. Damit überein stimmen die Werte der dielektrischen Polarisation (und des Dipolmoments) für diese Substanz<sup>1)</sup>:

	$P_{\infty}$		$\mu \times 10^{18}$	
Lewisit I	109	}	1,77	}
Lewisit II	96		1,45	
Lewisit III	52	}	0,39	}
		Differenz = 13		Differenz = 0,32
		Differenz = 44		Differenz = 1,06

Auch hier beträgt die Differenz zwischen Verbindung I und II  $\frac{1}{3}$  der Differenz zwischen Verbindung II und III, woraus eine deutliche Übereinstimmung zwischen Lichtabsorption und dielektrischen Eigenschaften der Molekel hervorgeht. Auf solche Zusammenhänge wurde bereits früher hingewiesen<sup>2)</sup>.

Das Band im Gebiet von  $\sim 210 \text{ m}\mu$  ist im wesentlichen einem Absorptionsvorgang in der C=C-Bindung ( $\pi$ -Elektronen) zuzuschreiben, der durch Halogen, Arsen und die früher diskutierten Interaktionen<sup>3)</sup> beeinflusst sein kann.

$\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfid (Lost, Yperit, Senfgas). Das Spektrum dieser Verbindung, ihrer Oxydationsprodukte und einiger Modellkörper wurde bereits mitgeteilt<sup>4)</sup>.

Zurzeit sind wir mit entsprechenden Messungen an Augenreizstoffen beschäftigt, die in Verbindung mit den hier mitgeteilten zur Ausarbeitung erweiterter spektroskopischer Tabellen der Kampfstoffe dienen sollen.

Für die Zuwendung von Mitteln aus der *Ciba- und Jac. Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* danken wir dem Kuratorium verbindlich.

### Experimenteller Teil.

Mit Ausnahme von Phenarsazinchlorid wurden die gemessenen Substanzen in derselben Reinheit verwendet, wie sie für die Messungen der Dipolmomente vorlagen. Für die Reinigung und die physikalischen Konstanten gilt das in diesen Mitteilungen Gesagte<sup>5)</sup>.

Phenarsazinchlorid (Adamsit). Es lag ein technisches Produkt (*Stoltzenberg*) vor. Das grünliche Pulver wurde zweimal aus Xylol umkrystallisiert und braune Krystalle erhalten, die im Vakuum sublimiert wurden. Das Sublimat wurde in heissem Hexan gelöst und schied sich beim Erkalten in feinen, hellgelben Krystallen aus, die abgenutscht, mit wenig eiskühlem Hexan nachgewaschen und getrocknet wurden. Smp. 198<sup>o</sup>.

Alle Substanzen wurden in Hexan gemessen. Die Aufnahmetechnik wurde früher mitgeteilt<sup>6)</sup>.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

<sup>1)</sup> *H. Mohler*, *Helv.* **21**, 789 (1938).

<sup>2)</sup> *H. Mohler*, *Helv.* **20**, 1447 (1937).

<sup>3)</sup> *C. T. Zahn* und *H. Mohler*, *Helv.* **21**, 1284 (1938).

<sup>4)</sup> *H. Mohler*, *Helv.* **20**, 1188 (1937).

<sup>5)</sup> *H. Mohler*, *Helv.* **21**, 784, 787 und 789 (1938).

<sup>6)</sup> *H. Mohler*, *Helv.* **19**, 283 (1936) und **20**, 282 (1937).