

Äthylenchlorhydrin gegeben. Nach Stehenlassen über Nacht wurde vom ausgeschiedenen Kochsalz abgesaugt und mit wenig Äthylalkohol nachgewaschen. Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbad vom Alkohol befreit, vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abdekantiert und rektifiziert. Es wurden 38 g Mittelfraktion vom Sdp._{733 mm} 177—182° erhalten, die nochmals destilliert wurde. Der zwischen 181,5 und 182,0° übergehende Anteil wurde zu den Messungen verwendet. Sdp. des reinen Produktes 183,5° korr.

14. β, β' -Dioxy-diäthyl-sulfid (*Siegfried*). Das Produkt war braun gefärbt und vermischt mit fester Substanz. Es wurde in Äthylalkohol aufgenommen, vom Ungelösten abfiltriert und der Alkohol auf dem Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand wurde zuerst im Wasserstrahlvakuum, darauf dreimal im Hochvakuum fraktioniert. Das so gereinigte Produkt war ganz schwach gelblich gefärbt. Sdp._{0,1 mm} 121,8°, Sdp._{1,0 mm} 133,3°.

15. α, α' -Dichlor-diäthyl-sulfid. Zur Darstellung¹⁾ wurde in frisch destilliertes Divinyl-sulfid während zwei Stunden trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach anfänglicher Kühlung wurde gegen Ende der Reaktion auf ca. 40° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum destilliert. Die zwischen 57 und 61° (18 mm) übergehende Hauptmenge wurde erneut fraktioniert und der bei 59—60,5° (18 mm) destillierende Anteil verwendet.

Alle Verbindungen, bei denen Zersetzung oder Polymerisation eintreten konnte (α -substituierte Verbindungen, Divinyl-sulfid), wurden sofort nach der Darstellung bzw. Reinigung zur Messung gebracht, um die Aufnahme möglichst sicher zu gestalten. Die spektroskopischen Messungen erfolgten nach der Methode von *Henri*, über die früher²⁾ berichtet wurde. Bezüglich der Methode der Dipolmomentmessungen sowie der hierzu verwendeten Apparatur verweisen wir ebenfalls auf eine frühere Mitteilung³⁾.

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

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

138. Chemische Kampfstoffe XIX.

Chemische und spektroskopische Eigenschaften von β, β', β'' -Trichlor-triäthyl-amin (Hautgift) und dessen Hydrochlorid

von *H. Mohler* und *W. Hämmerle*.

(2. IX. 40.)

Kyle Ward jr.⁴⁾ beschreibt unter dem Titel „The Chlorinated Ethylamines — A New Type of Vesicant“ Synthese und einige Eigenschaften von β -Chloräthyl-amin, β, β' -Dichlor-diäthyl-amin und β, β', β'' -Trichlor-triäthyl-amin sowie deren Hydrochloride. Während sich die primären und sekundären Verbindungen als unwirksam erwiesen, ergaben die tertiären Derivate, vor allem das Hydrochlorid, Hautreaktionen, die mit der Wirkung von Yperit (β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid) in Parallele gesetzt werden können.

¹⁾ *H. Bales*, loc. cit.

²⁾ *H. Mohler*, *Helv.* **19**, 283 (1936) und **20**, 282 (1937).

³⁾ *H. Mohler*, *Helv.* **20**, 1447 (1937).

⁴⁾ *Am. Soc.* **57**, 914 (1935).

Vergleicht man die Struktur von Trichlor-triäthyl-amin (I) mit derjenigen von Yperit (II)



so dürfte die Hautwirkung, entgegen der allgemeinen Annahme, in erster Linie nicht an die Anwesenheit von Schwefel, sondern an die der $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Cl}$ -Gruppe gebunden sein, und zwar sind beim Stickstoffderivat drei dieser Gruppen in der Molekel erforderlich, während bei der Schwefelverbindung zwei ausreichen. Dafür spricht auch die Beobachtung, dass Thio-diglykol, das wie Yperit zwei ungebundene Elektronenpaare im Schwefel, jedoch keine Chloratome mehr in der Molekel aufweist, unwirksam ist, während das Sulfon des Yperits, in welchem diese Elektronenpaare bei unversehrten $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Cl}$ -Gruppen durch Sauerstoff gebunden sind, eine Hautwirkung (Blasen, aber keine Nekrose) ausübt¹⁾.

Die in Frage stehende Substanz, die von *Ward* aus Triäthanolamin und Thionylchlorid erstmals synthetisiert worden war, ist nach ihrer physiologischen Wirkung in die Gruppe der Gelbkreuze (Hautgifte) einzuordnen²⁾. Sie interessierte daher im Rahmen unserer Untersuchungen über chemische Kampfstoffe.

Die freie Base, die aus dem Hydrochlorid mit Alkali oder Natriumcarbonat darstellbar ist, wird von *Ward* als ein blassgelbes Öl von unangenehmem Geruch beschrieben. Das Hydrochlorid fällt bei der Synthese nach Vertreiben der flüchtigen Anteile (vor allem des als Lösungsmittel dienenden Chloroforms) als krystalline Masse an, die aus Aceton umkrystallisierbar ist. Der Schmelzpunkt des auch wasserlöslichen Hydrochlorids liegt bei 130—131°. Das Pikrat wird durch Mischen kaltgesättigter wässriger Lösungen von Pikrinsäure und Hydrochlorid erhalten. Der Schmelzpunkt des aus Aceton umkrystallisierten Pikrats, $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, wurde von *Ward* bei 136,5—137° gefunden.

Chemische Versuche.

Für die Versuche stand uns ein amorphes, technisches Produkt von grauweisser Farbe zur Verfügung.

Reines Hydrochlorid. Etwa 12 g Rohprodukt wurden in heissem Aceton aufgelöst und nach Zusatz von „Carboraffin“ filtriert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren schieden sich grosse, weisse, rhombische Tafeln ab. Smp. 131° korr. Ausbeute 8 g. Das Produkt ist

¹⁾ Protar 4, 140 (1938).

²⁾ Wenn man von den Gelbkreuzen die Nesselstoffe (Rotkreuze) abgrenzt, so ist die neue Verbindung letzteren zuzuordnen (*H. Mohler*, Rotkreuze (Nesselstoffe), Protar, im Druck).

leicht löslich in Wasser, Alkohol und warmem Aceton, unmerklich löslich in Äther und Hexan.

Zum Nachweis kann nach unseren Versuchen die Prüfung auf die Elemente (Halogen und Stickstoff) und ferner folgendes charakteristisches Verhalten herangezogen werden:

Mit Alkali: In wässriger Lösung werden ölige Tröpfchen abgeschieden, die sich mit der Zeit, besonders beim Erwärmen, braun verfärben. Beim Erwärmen tritt zudem ein aminartiger und an Geranien erinnernder Geruch auf.

Mit *Nessler's* Reagens: In der Kälte erfolgt eine gelbe Abscheidung, in der Wärme eine braune Fällung. Empfindlichkeit 1 : 5000.

Mit Pikrinsäure: Gesättigte, wässrige Pikrinsäurelösung scheidet aus der wässrigen Lösung das Pikrat ab, das aus verdünntem Äthylalkohol leicht in feinen, verfilzten, monoklinen Nadelchen krystallisiert. Smp. 135° korr. Empfindlichkeit: 1 : 1000.

Mit Pikrolonsäure: Die wässrige Lösung scheidet das Pikrolonat ab, das aus Alkohol in feinen, monoklinen Prismen krystallisiert. Smp. 135° korr.

Base. 7 g reines Hydrochlorid wurden im Scheidetrichter in wässriger Lösung mit 5-proz. Sodalösung umgesetzt und das sich abscheidende farblose Öl in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther bei höchstens 40° verdampft. Ausbeute 5,6 g. Wenn die Verdampfung des Äthers bei Wasserbadtemperatur vorgenommen wird, verfärbt sich das Öl, sobald aller Äther verdampft ist, über Gelb nach Dunkelbraun, und es werden schliesslich Krystalle abgeschieden. Ein auf diese Weise erhaltenes Produkt wurde im Hochvakuum (0,1 mm Hg) bei einer Badtemperatur von 90° destilliert, wobei das farblose Öl zurückgewonnen wurde. Der Kolbeninhalt färbte sich braunschwarz, so dass die Destillation bald abgebrochen werden musste. Das so erhaltene Öl wurde zur Identifizierung in das Pikrat übergeführt. Smp. 135° korr., Mischschmelzpunkt mit Pikrat aus Hydrochlorid 135° korr. Das Destillat bestand somit aus der reinen Base.

Das farblose Öl zeigt einen aminartigen und an Geranien erinnernden Geruch. Es wird nach einigen Stunden gelb, dann braun und scheidet Krystalle ab. In Hexan gelöst, ist die Base beständig. In Wasser ist sie nur unmerklich löslich, mässig löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther und Hexan. Ebenfalls löslich ist die Base in verdünnten Säuren, unter Bildung der entsprechenden Salze. Mikrosiedepunkt der freien Base nach *Emich* bei 722 mm 219° korr., unter Zersetzung.

Spektren.

Die Spektren von Amin (in Hexan) und Hydrochlorid (in Alkohol) sind in Fig. 1 wiedergegeben. Zur Diskussion der Kurven wählen

wir eine teilweise Elektronenformulierung und erhalten für Base und Hydrochlorid die Formelbilder III und IV:



Mit dieser Formulierung wird in III das freie Elektronenpaar des Stickstoffs und in IV zum Ausdruck gebracht, dass das Proton an dieses freie Elektronenpaar angelagert worden ist. Der Pfeil soll andeuten, dass das Elektronenpaar der N—H-Bindung vom Stickstoff allein stammt¹⁾. Dieses Elektronenpaar wird dadurch anteilig. Der Stickstoff verhält sich nun so, als ob ihm auf der äusseren „Schale“ nur noch 4, statt 5, Elektronen zukommen, er zeigt somit einen positiven Ladungsüberschuss. Das Chlor besitzt im Gegensatz dazu ein Elektron mehr als im Neutralzustand und verhält sich negativ. Die „Bindung“ zwischen ihm und dem Stickstoffkomplex ist elektrostatischer Natur, wobei diesem der Kation-, dem Chlorion der Anioncharakter zukommt: das ganze Gebilde ist also ein Salz, entsprechend seinem chemischen Verhalten. Seine Wasserlöslichkeit ist ja dadurch zu erklären, dass die hohe Dielektrizitätskonstante des Wassers die Wirkung der *Coulomb*'schen Kräfte herabsetzt.

Die N—H-Bindung ist koordinativ und im Sinne der elektronentheoretischen Auffassung der Valenzkräfte als homöopolar zu bezeichnen. Ein grundsätzlicher Unterschied zwischen dieser Bindung und den drei Bindungen des Stickstoffs zu den drei —CH₂—CH₂—Cl-Gruppen besteht nicht, verschieden ist nur die Herkunft der beiden Bindungselektronenpaare²⁾.

Bei den Formulierungen III und IV ist für die Base eine langwelligere und intensivere Absorption als für das Hydrochlorid zu erwarten, daneben sind Verschiebungen in Rechnung zu setzen, die mit der Verwendung von ungleichpolaren Lösungsmitteln zusammenhängen. Der Lösungsmiteleinfluss erweist sich im allgemeinen als sehr komplexen, nicht einheitlichen Faktor. Immerhin ist der Einfluss des umgebenden Lösungsmittels auf die Absorption eines Chromophors durch die Wirkung elektrischer Felder der Molekeln zu verstehen³⁾. Der Effekt kann jedoch hypsochrom oder bathochrom sein, wenn man vom Hexan zu einem polaren Lösungsmittel übergeht. Enthält eine Molekel mehrere Chromophore, so

¹⁾ S. z. B. B. *Eistert*, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart (1938); L. *Pauling*, The Nature of chemical Bond, London (1939); E. *Müller*, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, Berlin (1940).

²⁾ S. a. P. *Pfeiffer*, die Aufbauprinzipien der inneren Komplexsalze, Z. angew. Ch. **53**, 93 (1940).

³⁾ G. *Scheibe* und W. *Frömel*, Molekülspektren von Lösungen und Flüssigkeiten, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik **9**, 3/4, Leipzig (1936) und H. *Mohler*, Lösungsspektren, Jena (1937).

kann unter dem polaren Einfluss des Lösungsmittels eine Bande nach Rot, die andere nach Violett verschoben sein.

Wie Fig. 1 zeigt, ist im vorliegenden Fall keine wesentliche Verschiebung der Absorption zu beobachten, wenn die Base statt in Hexan in Äthylalkohol gemessen wird. Der Lösungsmiteleinfluss fällt daher bei der Diskussion ausser Betracht.

Aus Fig. 1 ist zu erkennen, dass die freie Base langwelliger und etwas stärker absorbiert als das Hydrochlorid. Die Kurve zeigt im Gebiet von $\sim 190 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon \sim 3,6$) eine schwach ausgeprägte Bande, die beim Hydrochlorid nicht mehr erhalten wird. Der untere Teil der Kurven ist gestrichelt gezeichnet, weil sich stärkere Hexanlösungen unter dem Einfluss des Lichtes der Wasserstofflampe trüben und spektrophotometrische Messungen daher unsicher sind.

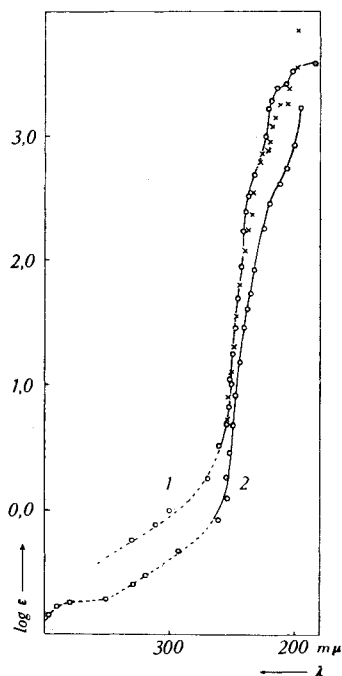


Fig. 1.

- 1 = Trichlor-triäthyl-amin (in Hexan $\circ-\circ-\circ$; in Alkohol $\times-\times-\times$)
 2 = Trichlor-triäthyl-amin-hydrochlorid (in Alkohol).

Der Habitus der Kurven zeigt Analogie mit Kurven von Verbindungen, die in der Kette oder im Ring ein Heteroatom aufweisen, wie Furan, Thiophen, Pyrrol, Yperit und dessen Derivate¹⁾. Die seinerzeitige Annahme¹⁾, dass der untere Teil solcher Kurven von

¹⁾ Mitteilung XVIII, Helv. **23**, 1200 (1940).

der Anregung der Elektronen des Heteroatoms (N, S, O) herrührt, findet durch die Messung dieser neuen Verbindungen eine Erhärtung¹⁾.

Physiologische Beobachtungen.

Sämtliche Arbeiten wurden ohne die bei Hautgiften üblichen Vorsichtsmassnahmen (Hautschutz und Maske) durchgeführt. Wenn das Hydrochlorid auf die Haut gelangte, wurde die Stelle sofort mit Wasser abgewaschen. Die freie Base verursachte auf der Haut bald ein schwaches Brennen. Diese Stellen, die sich auch durch den eigentümlichen Geruch der Base zu erkennen gaben, wurden mit Äthylalkohol abgespült. Nachträgliche Schädigungen der Haut traten nicht auf. Die freie Base übt neben der Hautwirkung einen Augenreiz aus²⁾.

Bei einer Geruchsprobe war die Nase eines Laboranten mit der Base in Berührung gekommen, ohne dass dies zunächst bemerkt worden wäre. Am folgenden Tage war die Berührungsstelle gerötet und druckempfindlich, am dritten Tage sichtlich verätzt. Die Heilung erfolgte nur langsam. Nach 14 Tagen war die Rötung noch bemerkbar.

Wenn wir daneben die Schädigungen in Berücksichtigung ziehen, die im Laufe unserer Arbeiten mit Yperit trotz Maske und Hautschutz aufgetreten sind, scheint uns nicht wahrscheinlich, dass das neue Hautgift Yperit verdrängen wird.

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

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

139. Recherches sur la récupération des gaz nitreux par adsorption.

I. Sur l'adsorption de l'oxyde d'azote par le gel de silice

par E. Briner et B. Sguaitamatti.

(3. IX. 40.)

Plusieurs auteurs³⁾ ont proposé d'utiliser divers absorbants, et spécialement le gel de silice, en vue de la récupération des gaz nitreux.

Ayant entrepris une série de recherches sur ce problème, nous avons été conduits à étudier, au préalable, l'adsorption de l'oxyde d'azote par le gel de silice. La récupération des gaz nitreux impliquant en effet, comme premier stade, la peroxydation de l'oxyde d'azote, on peut conclure qu'une adsorption qui favorise cette récupération comporte aussi une accélération de la peroxydation. De fait, *Cambi* et *Szegö*, dont nous venons de citer les recherches, ont

¹⁾ Die Messtechnik wurde früher beschrieben, *Helv.* **19**, 283 (1936) und **20**, 282 (1937). Für die Mitarbeit bei den spektrophotometrischen Aufnahmen danken wir Hrn. *H. Gasser*.

²⁾ Der eine von uns leidet gegenwärtig an einer Augenbindegewebeentzündung, die zeitlich mit den experimentellen Arbeiten für die vorliegende Mitteilung zusammenfällt. Der Augenreiz wurde unabhängig von diesem Fall festgestellt.

³⁾ Citons notamment les brevets suisses N^{os} 84906 (1919) et 90044 (1920) relatifs à l'emploi de l'alumine et de la bauxite; le brevet américain N^o 1391332 (1921); *Cambi* et *Szegö*, *Giorn. chim. ind. applicata* **9**, 3 (1927); *Szegö*, *G.* **60**, 212 (1930); *Szegö* et *Guacci*, *ibid.* **61**, 333 (1931).