

## Kurze Originalmitteilungen

### Chemische Reaktionen von Chlorvinylarsinverbindungen (Lewisit)

#### 2. Reaktion von 2-Chlorvinylarsindichlorid (Lewisit I) mit Alkoholen

<sup>1</sup>Rainer Haas, <sup>2</sup>Alfred Krippendorf

<sup>1</sup>Büro für Altlastenerkundung und Umweltforschung, Stadtwaldstr. 45a, D-35037 Marburg

<sup>2</sup>Hazard Control GmbH, Versuchsfeld Trauen, D-29328 Faßberg

Korrespondenzautor: Dr. Rainer Haas

#### Zusammenfassung

2-Chlorvinylarsindichlorid (Lewisit I) reagiert bei Raumtemperatur in einer Gleichgewichtsreaktion schnell mit Alkoholen unter Bildung von 2-Chlorvinylarsinchloridether und 2-Chlorvinylarsinbisether. Die Reaktionen verlaufen nicht quantitativ. Die Ethyl- und Propylether sind nicht stabil. Die Ether wurden massenspektrometrisch identifiziert.

**Schlagwörter:** Analytik; Arsenverbindungen; chemische Kampfstoffe; chemische Reaktionen; 2-Chlorvinylarsindichlorid; Lewisit

#### Abstract

##### Chemical Reactions of Chlorovinylarsines (Lewisit)

##### 2. Reaction of 2-Chlorovinylarsine Dichloride (Lewisit I) with Alcohols

2-Chlorovinylarsine dichloride (Lewisit I) react by room temperature quickly with alcohols in an equilibrium reaction to yield 2-Chlorovinylarsine chloride ether and 2-Chlorovinylarsine bisether. The reactions are not quantitative. The ethyl- and propylether are not stable. The ether were identified with mass spectrometry.

**Keywords:** Analysis; arsenical compounds; chemical reactions; chemical warfare agents; chlorovinylarsine dichloride; cwa; lewisite

#### 1 Experimentelles

2-Chlorvinylarsindichlorid (LEWISIT I) [CAS-Nr.: 541-25-3] wurde mit folgenden Alkoholen umgesetzt: Methanol (MeOH), Ethanol (EtOH), 1-Propanol (1PrOH), 2-Propanol (2PrOH), 1-Butanol (1BuOH), 2-Butanol (2BuOH), 1-Pentanol (1PeOH), 2-Pentanol (2PeOH), 3-Pentanol (3PeOH), 1-Hexanol (1HexOH), 2-Hexanol (2HexOH), 3-Hexanol (3HexOH), 1-Heptanol (1HepOH), 2-Heptanol (2HepOH), 3-Heptanol (3HepOH), 1-Octanol (1OcOH), 2-Octanol (2OcOH) und 3-Octanol (3OcOH).

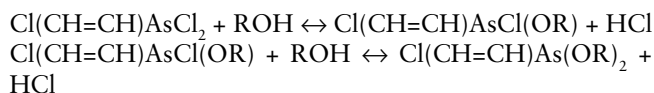
Die Untersuchungen wurden gaschromatographisch unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Säule: DB 5, Länge 30 m, Durchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm; Trägergas: Stickstoff; Säulentemperatur: Temperaturprogramm 100°C (1 min), 10°C/min bis 230°C, 230°C (6 min); Injektortemperatur: 250°C; Detektortemperatur: 300°C; Detektor: ECD.

Die Versuche wurden mit einer 2-Chlorvinylarsindichlorid-Konzentration von 76 µg/ml und einer Alkoholkonzentration von 50 mg/ml in Aceton als Reaktionsmedium in 1,4 ml-Vials bei einer Temperatur von 20°C durchgeführt.

Drei Minuten nach Reaktionsbeginn erfolgten die ersten Analysen, sie wurden über einen Zeitraum von drei Tagen kontinuierlich fortgesetzt. Die bei +4°C gelagerten Reaktionslösungen wurden in den folgenden drei Wochen mehrfach erneut vermessen. Die Identifizierung der entstandenen Derivate erfolgte mit GC/MS.

#### 2 Ergebnisse und Diskussion

2-Chlorvinylarsindichlorid reagiert mit Alkoholen in einer zweistufigen Substitutionsreaktion gemäß dem Schema



zu den jeweiligen 2-Chlorvinylarsinchloridether und 2-Chlorvinylarsinbisether.

Die Umsetzungsraten konnten nicht bestimmt werden, da 2-Chlorvinylarsindichlorid gaschromatographisch nicht erfassbar ist.

Bei den zweiten Messungen, dreißig Minuten nach Versuchsbeginn, waren bei allen Alkoholen mit Ausnahme von Ethanol, 1-Propanol und 2-Propanol die Gleichgewichtskonzentrationen an 2-Chlorvinylarsinchloridether und 2-Chlorvinylarsinbisether erreicht.

Mit Ethanol, 1-Propanol und 2-Propanol werden keine stabilen Ether gebildet. Nach 72 Stunden waren die zunächst gebildeten und massenspektrometrisch identifizierten Chloridether und Bisether nicht mehr nachweisbar.

Folgende stabilen Derivate wurden massenspektrometrisch identifiziert:

2-Chlorvinylarsinchloridmethylether und 2-Chlorvinylarsinbismethylether aus Methanol,  
2-Chlorvinylarsinchloridbutylether und 2-Chlorvinylarsinbisbutylether aus Butanol,  
2-Chlorvinylarsinchloridpentylether und 2-Chlorvinylarsinbispentylether aus Pentanol,  
2-Chlorvinylarsinchloridhexylether und 2-Chlorvinylarsinbischexylether aus Hexanol,  
2-Chlorvinylarsinchloridheptylether und 2-Chlorvinylarsinbisheptylether aus Heptanol und  
2-Chlorvinylarsinchloridoctylether sowie 2-Chlorvinylarsinbisoctylether aus Octanol.

Bei Umsetzung von 2-Chlorvinylarsinchlorid mit mehreren Alkoholen ( $R_1OH$ ,  $R_2OH$ ) werden neben den o.g. Derivaten alle möglichen 2-Chlorvinylarsinether der Struktur  $[Cl(CH=CH)As(OR_1)(OR_2)]$  gebildet. Die Anteile der einzelnen Derivate konnte aufgrund fehlender Referenzsubstanzen nicht quantitativ bestimmt werden.

Die gebildeten 2-Chlorvinylarsinchloridether und 2-Chlorvinylarsinbisether, mit Ausnahme der labilen Ethanol- und Propanol-Derivate, sind in Reaktionslösung bei +4°C mehrere Wochen stabil.

Die Retentionszeiten verlängern sich mit steigendem Molekulargewicht der Ether. Die Ether der untersuchten sekundären Alkohole besitzen kürzere Retentionszeiten als die jeweiligen primären. Die Umsetzungsraten und Nachweisgrenzen konnten nicht bestimmt werden, da 2-Chlorvinylarsinchlorid gaschromatographisch nicht erfassbar ist.

In **Tabelle 1** sind die Retentionszeiten und relativen Intensitäten der 2-Chlorvinylarsinchloridether und 2-Chlorvinylarsinbisether bei einer Alkohol-Konzentration von 5% dargestellt.

2-Chlorvinylarsindichlorid reagiert mit Thiolen [RSH] zu 2-Chlorvinylarsindithioether  $[Cl(CH=CH)As(SR)_2]$ . Mit Dithiolen und Diolen werden stabile cyclische Verbindungen gebildet. Diese Reaktionen können als Derivatisierungsreaktionen zum analytischen Nachweis von 2-Chlorvinylarsindichlorid eingesetzt werden [1].

Bei gleichzeitiger Umsetzung von 2-Chlorvinylarsindichlorid ( $c = 76 \mu\text{g/ml}$ ) und Alkoholen ( $c = 50 \text{ mg/ml}$ ) mit den Dithiolen 1,2-Ethandithiol bzw. 1,3-Propanedithiol ( $c = 400 \mu\text{g/ml}$ ), dem Diol 1,3-Propanediol (1,3PDiol) sowie den Thiolen 1-Ethanthiol bzw. 1-Propanthiol werden als Hauptprodukte (Umsetzungsrate 94% bis 100%) die thermodynamisch stabileren cyclischen 2-Chlorvinylarsin-Dithiol- und 2-Chlorvinylarsin-Diol- bzw. 2-Chlorvinylarsin-Dithioether-Derivate gebildet.

Durch gleichzeitige Umsetzung von 2-Chlorvinylarsin-**Tabelle 1:** Retentionszeiten ( $R_t$ ) und relative Intensität (Area) der 2-Chlorvinylarsinchloridether (1) und 2-Chlorvinylarsinbisether (2)

| Alkohol | $R_t$ 1<br>min | $R_t$ 2<br>min | Area 1<br>mV*min | Area 2<br>mV*min |
|---------|----------------|----------------|------------------|------------------|
| MeOH    | 3,76           | 4,19           | 0,47             | 1,16             |
| EtOH    | 4,89           | 4,99           | nicht stabil     |                  |
| 1PrOH   | 5,99           | 7,19           | nicht stabil     |                  |
| 2PrOH   | 5,28           | 5,75           | nicht stabil     |                  |
| 1BuOH   | 7,30           | 9,63           | 1,61             | 1,61             |
| 2BuOH   | 6,58           | 8,26           | 3,20             | 0,94             |
| 1PeOH   | 8,64           | 11,98          | 1,43             | 1,69             |
| 2PeOH   | 7,77           | 10,35          | 2,68             | 1,53             |
| 3PeOH   | 7,84           | 10,48          | 2,82             | 0,88             |
| 1HexOH  | 10,03          | 14,24          | 1,57             | 2,20             |
| 2HexOH  | 9,03           | 12,52          | 2,23             | 2,00             |
| 3HexOH  | 8,91           | 12,20          | 1,29             | 0,74             |
| 1HepOH  | 11,34          | 16,65          | 1,38             | 2,82             |
| 2HepOH  | 10,29          | 14,53          | 2,09             | 2,59             |
| 3HepOH  | 10,12          | 14,11          | 2,81             | 2,05             |
| 1OcOH   | 12,63          | 20,20          | 1,15             | 3,75             |
| 2OcOH   | 11,51          | 16,86          | 1,50             | 3,15             |
| 3OcOH   | 11,34          | 16,21          | 2,52             | 2,78             |
| 13PDiol | 6,25           | ---            | 2,10             | ---              |

dichlorid ( $c = 76 \mu\text{g/ml}$ ) mit verschiedenen Gemischen der o.g. Dithiole, Diole und Thiole ( $c = 400 \mu\text{g/ml}$ ) wurde folgende thermodynamische Stabilitätsreihe der Derivate für  $R = \text{Propyl}$  ermittelt [ $L1 = Cl(CH=CH)As$ ]:

$L1-S_2R \gg L1-(SR)_2 = L1-O_2R \gg L1-(OR)Cl$  und  $L1-(OR)_2 > L1-Cl_2$ .

### 3 Literatur

- [1] HAAS, R.; SCHMIDT, T.C.; STEINBACH, K.; v. LÖW, E. (1997): Gaschromatographische Bestimmung von Arsenkampfstoffen und Umwandlungsprodukten. Fachtagung Rüstungsaltslasten (Grundwassersanierung), Munster 7./8.10.97

Eingegangen am: 24.10.1997  
Akzeptiert am: 18.02.1998