

Kurze Originalmitteilungen

Chemische Reaktionen von Chlorvinylarsinverbindungen (Lewisit)

1. Reaktion von 2,2'-Dichlordivinylarsinchlorid (Lewisit II) mit Alkoholen

¹Rainer Haas, ²Alfred Krippendorf, ³Klaus Steinbach

¹Büro für Altlastenerkundung und Umweltforschung, Stadtwaldstr. 45a, D-35037 Marburg

²Hazard Control GmbH, Versuchsfeld Trauen, D-29328 Faßberg

³Philipps-Universität Marburg, FB Chemie, Hans-Meerwein-Str., D-35032 Marburg

Korrespondenzautor: Dipl.-Chem. Dr. Rainer Haas

Zusammenfassung

2,2'-Dichlordivinylarsinchlorid (Lewisit II) reagiert bei Raumtemperatur in einer Gleichgewichtsreaktion schnell mit Alkoholen unter Bildung von 2,2'-Dichlordivinylarsinether. Die Reaktionen verlaufen nicht quantitativ. Die Methyl-, Ethyl- und Propylether sind nicht stabil.

Schlagwörter: Analytik; Arsenverbindungen; chemische Kampfstoffe; chemische Reaktionen; Dichlordivinylarsinchlorid; Lewisit

Abstract

Chemical Reactions of Chlorovinylarsines (Lewisite)
1. Reaction of 2,2'-Dichlorodivinylarsine Chloride (Lewisite II) with Alcohols

2,2'-Dichlorodivinylarsine chloride (Lewisite II) react by room temperature quickly with alcohols in an equilibrium reaction to yield 2,2'-Dichlorodivinylarsine ether. The reactions are not quantitative. The methyl-, ethyl- and propylether are not stable.

Keywords: Analysis; arsenical compounds; chemical warfare agents; cwa; chemical reactions; dichlorodivinylarsine chloride; lewisite

1 Einleitung

Chlorvinylarsine wurden erstmals 1904 von GRIFFIN synthetisiert. 1917 wurde in den USA und in Deutschland die Eignung der Chlorvinylarsine als chemische Kampfstoffe untersucht. Während des zweiten Weltkrieges wurde 2-Chlorvinylarsindichlorid (LEWISIT I) von verschiedenen Staaten produziert. Industriell für Kampfstoffmunition produziertes LEWISIT I enthielt 10-15% 2,2'-Dichlordivinylarsinchlorid (LEWISIT II) und 2,2',2''-Trichlortrivinylarsin (LEWISIT III) als Nebenprodukte [1].

Lewisite als Rüstungsaltslasten in Deutschland stammen i.a. aus alliierten Beständen [2].

2 Experimentelles

2,2'-Dichlordivinylarsinchlorid [CAS-Nr.: 40334-69-8] 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), 1-Heptanol (1HepOH), 2-Heptanol (2HepOH), 3-Heptanol (3HepOH), 1-Octanol (1OcOH), 2-Octanol (2OcOH) und 3-Octanol (3OcOH).

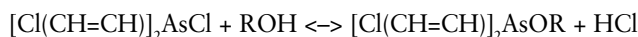
Die Untersuchungen wurden gaschromatographisch unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Säule: DB 5, Länge 30 m, Durchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm; Trägergas: Stickstoff; Säulentemperatur: Temperaturprogramm 100°C (1 min), 10°C/min bis 230°C, 230°C (6 min); Injektortemperatur: 250°C; Detektortemperatur: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

Die Versuche wurden mit einer 2,2'-Dichlordivinylarsinchlorid-Konzentration von 70 µg/ml und einer Alkoholkonzentration von 40 mg/ml in Aceton als Reaktionsmedium in 1,4 ml-Vials bei einer Raumtemperatur von 20°C durchgeführt.

Drei Minuten nach Reaktionsbeginn wurden die Analysen begonnen und über einen Zeitraum von drei Tagen kontinuierlich fortgesetzt. Die im Kühlschrank aufbewahrten Reaktionslösungen wurden in den folgenden drei Wochen mehrfach erneut vermessen.

3 Ergebnisse und Diskussion

2,2'-Dichlordivinylarsinchlorid reagiert mit Alkoholen in einer Substitutionsreaktion gemäß dem Schema



zu den jeweiligen Dichlordivinylarsinether.

Die Methyl-, Ethyl- und Propylether sind bei einer Alkoholkonzentration von 40 mg/ml nicht stabil und zerfallen in einem Zeitraum von 6 bis 12 Stunden zu nicht detektierbaren Produkten. Bei einer Alkoholkonzentration von 250 mg/ml sind die Methyl- und Ethylether jedoch länger als 72 Stunden stabil. Mit den restlichen untersuchten Alkoholen bildet sich ein stabiles Gleichgewicht zwischen 2,2'-Dichlordivinylarsinchlorid und 2,2'-Dichlordivinylarsinether. Die Gleichgewichtskonzentrationen sind nach 30 Minuten erreicht, die Produkte sind bei +4°C länger als eine Woche stabil. Ausgangs- und Reaktionsprodukte können gaschromatographisch mit ECD-Detektor detektiert werden.

Folgende Derivate wurden massenspektrometrisch identifiziert: 2,2'-Dichlordivinylarsinmethylether aus Methanol, 2,2'-Dichlordivinylarsinethylether aus Ethanol, 2,2'-Dichlordivinylarsinpropylether aus Propanol, 2,2'-Dichlordivinylarsinbutylether aus Butanol, 2,2'-Dichlordivinylarsinpentylether aus Pentanol, 2,2'-Dichlordivinylarsinhexylether aus Hexanol, 2,2'-Dichlordivinylarsinheptylether aus Heptanol und 2,2'-Dichlordivinylarsinoctylether aus Octanol.

Bei Umsetzung mehrerer Alkohole mit 2,2'-Dichlordivinylarsinchlorid bildet sich ein Gleichgewicht zwischen 2,2'-Dichlordivinylarsinchlorid und den jeweiligen Ethern aus. Diese konnten nicht quantitativ bestimmt werden, da keine Referenzsubstanzen zur Verfügung standen.

Bei gleichzeitiger Umsetzung von 2,2'-Dichlordivinylarsinchlorid ($c = 70 \mu\text{g/ml}$) mit 1-Propanthiol ($c = 400 \mu\text{g/ml}$) und den Alkoholen 1-Butanol bzw. 1-Octanol ($c = 40 \text{mg/ml}$) wurde als Reaktionsprodukt 2,2'-Dichlordivinylarsinpropanthioether, jedoch keine 2,2'-Dichlordivinylarsinether nachgewiesen.

Die Retentionszeiten verlängern sich mit steigendem Molekulargewicht des Ethers. Die Ether der untersuchten sekundären Alkohole besitzen kürzere Retentionszeiten als die jeweiligen primären. Die höchsten Umsetzungsraten werden mit 2-Heptanol erreicht, die niedrigsten mit 2-Butanol.

Primäre Alkohole besitzen höhere Umsetzungsraten als die jeweiligen sekundären Alkohole (Ausnahme: Heptanol) (\rightarrow Tabelle 1).

Tabelle 1: Retentionszeiten (R_t), Nachweisgrenzen (NWG) und Gleichgewichtskonzentration von 2,2'-Dichlordivinylarsinchlorid in Prozent (L2,GW) mit GC/ECD; $R = [\text{Cl}(\text{CH}=\text{CH})]_2\text{As}$

Substanz	R_t min	NWG ng	L2,GW %
RCl	6,91	0,35	100
MeOR	6,27	nicht stabil	
EtOR	6,91	nicht stabil	
1PrOR	8,11	nicht stabil	
2PrOR	7,29	nicht stabil	
1BuOR	9,36	0,25	40,0
2BuOR	8,60	0,15	75,5
1PeOR	10,61	0,30	38,3
2PeOR	9,68	0,20	58,7
3PeOR	9,75	0,25	55,7
1HexOR	11,89	0,20	25,6
2HexOR	10,84	0,30	24,5
1HepOR	13,09	0,20	25,2
2HepOR	12,03	0,20	17,1
3HepOR	11,80	0,40	32,5
1OcOR	14,19	0,15	31,7
2OcOR	13,14	0,25	56,3
3OcOR	12,92	0,30	49,1

Es wurde eine Abhängigkeit der Umsetzungsraten von der Alkoholkonzentration der Reaktionslösung gefunden: mit 1-Butanol betrug die Gleichgewichtskonzentration an 2,2'-Dichlordivinylarsinchlorid mit 5% 1-Butanol 54,6%, mit 10% 1-Butanol 44,6%, mit 25% 1-Butanol 33,2%, mit 50% 1-Butanol 18,8% und in 100% 1-Butanol 19,3%.

In Tabelle 1 sind die Retentionszeiten, Nachweisgrenzen und Umsetzungsraten bei einer Alkohol-Konzentration von 4% dargestellt. Die Nachweisgrenzen wurden unter Berücksichtigung der Umsetzungsraten berechnet.

4 Literatur

- [1] MARTINETZ, D.; RIPPEN, G. (1996): Handbuch Rüstungsaltslasten. Landsberg, ecomed
- [2] HAAS, R. (1997): Blaukreuzkampfstoffe. Chemisches Verhalten und humantoxikologische Bedeutung von Diphenylarsinverbindungen. Teil II: Humantoxikologische Bedeutung. Umweltmed Forsch Prax 2, 11-16

Eingegangen: 03.09.1997
Akzeptiert: 12.09.97