Synthese und Eigenschaften von Nesselstoffen

Autor(en): **Mohler, H.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Protar**

Band (Jahr): **7 (1940-1941)**

Heft 4

PDF erstellt am: **02.06.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-362784

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

PROTAR

Schweizerische Zeitschrift für Luftschutz
Revue suisse de la Défense aérienne
Rivista svizzera della Protezione antiaerea

Offizielles Organ des Schweizerischen Luftschutz-Verbandes - Organe officiel de l'Association suisse pour la Protection aérienne - Organo officiale dell'Associazione svizzera per la Protezione aerea

Redaktion: Dr. MAX LÜTHI, BURGDORF - Druck, Administration und Inseraten-Regie: BUCHDRUCKEREI VOGT-SCHILD AG., SOLOTHURN
Jahres-Abonnementspreis: Schweiz Fr. 8.—, Ausland Fr. 12.—, Einzelnummer 75 Cts. - Postcheck-Konto Va 4 - Telephon Nr. 2 21 55

Februar 1941 Nr. 4 7. Jahrgang

Inhalt — Sommaire

	Seite
Synthese und Eigenschaften von Nesselstoffen. Von P.-D. Dr. H. Mohler	57
Die Fliegerbombe. Von Werner Guldimann	59
Un aspect capital de la guerre aérienne. Par le cap. E. Næf	63
Projet de Convention sur les zones de sécurité, dites «Lieux de Genève»	65
Bundesratsbeschluss betreffend Widerhandlungen gegen Massnahmen des passiven Luftschutzes	67
Protection des populations civiles	68
Sie fragen — wir antworten	69
Literatur	70

Synthese und Eigenschaften von Nesselstoffen[1]

Von P.-D. Dr. H. Mohler, Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich

In einer früheren Mitteilung wurde mit «Nesselstoffen» eine als Offensivkampfstoffe unter Umständen in Frage kommende Gruppe von Hautgiften umschrieben, die im Gegensatz zu den erst nach einer mehr oder weniger langen Latenzzeit wirkenden Gelbkreuzen (Defensivkampfstoffe) die Haut *sofort* beeinflussen, wobei weniger wichtig sein soll, ob diese Wirkung in einem eigentlichen Nesselreiz oder in einer weniger spezifischen Hautwirkung besteht. Als Vertreter dieser derart abgegrenzten Körperklasse wurden genannt: Chlorformoxim, Dichlor-formoxim, Chlor-cyan-formoxim, Dibrom-formoxim, sym. Dichloraceton, ω-Trichloracetophenon, ω-3,4-Trichloracetophenon, gewisse Dinitrile und Acridinderivate sowie Trichlor-triäthyl-amin und dessen Hydrochlorid. Ausserdem ist hier noch Chlorisonitroso-aceton, $CH_3 \cdot CO \cdot C^{-Cl} = N \cdot OH$, das ebenfalls eine starke Nesselwirkung aufweisen soll, aufzuführen.[2])

In der vorliegenden Mitteilung werden Synthese und einige Eigenschaften der erwähnten Verbindungen mitgeteilt.

Chlor-formoxim (Formylchlorid-oxim). Zur Herstellung[3]) wird eine Knallnatriumlösung mit Salzsäure bei 0° umgesetzt:

$$NaO - N = C + 2\,HCl \longrightarrow \begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\!\!> C = N - OH + NaCl.$$

Das Produkt wird sofort mit Aether extrahiert und die Lösung unter vermindertem Druck sorgfältig konzentriert. Aus der konzentrierten Lösung erhält man durch Verdunsten des Aethers eine durchsichtige, kristalline Masse, die bei 0° längere Zeit haltbar ist. An Stelle von Knallnatrium kann auch Knallsilber verwendet werden. Schon bei Zimmertemperatur zersetzt sich die Verbindung, augenblicklich aber bei 40°.

Die stechend riechende Substanz verursacht Speichelfluss, Kratzen im Schlund und heftige Kopfschmerzen. Auch die Augen können entzündet werden. Die Folgen sind vorübergehender Natur. Auf der Haut erzeugt sie weisse Blasen und tiefe, langsam heilende Wunden. Sie wird weder von Wasser noch von Alkohol zersetzt. Feldmässig scheidet sie wegen ihrer geringen Temperaturbeständigkeit aus.

Dichlor-formoxim (Phosgen-oxim) kann durch Reduktion von Trichlor-nitroso-methan in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff oder Aluminiumamalgam erhalten werden:[4])

$$Cl_3CN = O + H_2S \longrightarrow \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!> C = N - OH$$

Endres[5]) hat die Verbindung aus Knallquecksilber und Chlor hergestellt. Sie wird auch aus Knallnatrium und Chlor nach dem Schema:

$$C = NO\,Me \xrightarrow{Cl_2} \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!> C = N - OH$$

erhalten.[6])

Die Substanz besteht aus gut ausgebildeten, farblosen, kurzprismatischen, anscheinend monoklinen Kristallen, die zwischen 39 und 40° schmelzen und bei gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 129° sieden. Die Verbindung ist bei trockener Aufbewahrung beständig. An feuchter Luft zerfliesst

[1]) Zugleich XXI. Mitteilung über chemische Kampfstoffe. Auf die Bezeichnung «Rotkreuze» für Nesselstoffe muss wegen der Bestimmungen des Internationalen Roten Kreuzes verzichtet werden.

[2]) *M. Milone,* Ueber die Nesselwirkung der Chloroxime, Ann. Chim. appl. *29,* 360 (1939), durch C. 1939 II 3600.

[3]) *J. U. Nef,* A. *280,* 291 (1894).

[4]) *W. Prandtl* und *K. Sennewald,* B. *62,* 1754 (1929).

[5]) *G. Endres,* B. *65,* 65 (1932).

[6]) *L. Birckenbach* und *K. Sennewald,* A. *489,* 7 (1931).

sie rasch. Sie greift Kork und Gummi an. In Wasser und allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich. Durch Wasser wird die Verbindung bei Zimmertemperatur langsam hydrolysiert, während sie in wässriger Lösung mit Alkalien heftig unter Wärme- und Gasentwicklung reagiert.

Sie besitzt einen unangenehmen, stechenden Geruch und greift die Schleimhäute der Nase und der Augen sehr stark an. Schon kleine Mengen des Dampfes erzeugen einen (vorübergehenden) Tränenreiz, während bei längerer Einwirkung ernsthafte Schäden entstehen können. Auf der Haut erzeugt die feste Substanz oder deren Lösung sofort heftiges Brennen und Blasenbildung. Der Schmerz hält längere Zeit an. Die Wunden heilen langsam. Hautschädigungen lassen sich vermeiden, wenn die mit dem Oxim in Berührung gekommenen Stellen sofort mit Ammoniakwasser gewaschen werden. Wegen der «fürchterlichen Eigenschaft des Oxims» empfiehlt *Endres*, bei allen Operationen mit Gummihandschuhen und Gasmaske zu arbeiten.

Chlor-cyan-formoxim (Cyan-formyl-chlorid-oxim oder Chlor-oximido-acetonitril). Die Substanz wird nach *Houben* und *Kauffmann*[7]) aus Chlor-amphi-glyoxim («gewöhnliches Chlorglyoxim») und Thionylchlorid in ätherischer Lösung hergestellt. Sie bildet farblose, monokline Prismen und Tafeln, die bei 55—56° schmelzen. Sie ist ausserordentlich hygroskopisch und wird teilweise sogar schon von Wasser zersetzt. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Toluol. Durch Alkalien wird sie unter Gelbfärbung gespalten. Sie hat einen betäubenden Geruch, reizt zu Tränen, übt eine starke Aetzwirkung aus und erzeugt auf der Schleimhaut sofort Blasen.

Dibrom-formoxim kann beispielsweise aus Oximino-Essigsäure und Brom, ferner durch Addition von Brom an Knallsäure bzw. deren Salze gemäss der Gleichung:

$$HO-N=C + Br_2 \longrightarrow \begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}\!\!>C=N-OH$$

erhalten werden.[8])

Sie stellt eine weisse, gut kristallisierende Substanz dar, die in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln gut löslich ist. In Wasser löst sie sich nur wenig. Sie schmilzt bei 68—69°, ist verhältnismässig beständig und zeigt beim Stehen erst nach mehreren Wochen eine geringe Veränderung, wobei die Substanz sich durch abgeschiedenes Brom rötlichbraun färbt. Sie lässt sich unter Atmosphärendruck nicht destillieren, da bei etwa 90° eine stürmische Zersetzung eintritt. Im Vakuum ist sie unter schwacher Zersetzung destillierbar.

Im Vergleich zu dem unerträglich stechenden Geruch des Dichlor-formoxims ist das Bromderivat etwas harmloser, bedingt durch den höheren Siedepunkt wie durch den Ersatz von Chlor durch Brom im Molekül. Die physiologische Wirkung ist gegenüber der Chlorverbindung ebenfalls abgedämpft, sie bewirkt auf der Haut wohl noch schmerzhafte Blasenbildung, aber mit geringerer Geschwindigkeit und Heftigkeit als beim Chlorderivat.

Die Dijodverbindung entsteht analog der Chlor- und Bromverbindung, jedoch erfolgt die Reaktion langsamer. Das Jodderivat zersetzt sich im Gegensatz zu den beiden anderen Dihalogen-oximen bei gewöhnlicher Temperatur. Verunreinigungen und natürliches Licht beschleunigen die Zersetzung. Die bei 69° schmelzende Verbindung riecht stechend, jedoch viel schwächer als das Bromderivat. Auf der Haut wirkt sie ätzend, zerfällt aber dabei schnell unter Jodabscheidung.

Sym. Dichloraceton entsteht in kleiner Menge bei der Chlorierung des Acetons. Es wird ferner durch Oxydation von sym. Dichlorhydrin, $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ gewonnen. Es schmilzt bei 43° und siedet unter 748 mm Druck bei 172—173°.

Es ist bekannt, dass symmetrische Verbindungen stärker physiologisch wirksam sind als unsymmetrische. Während Chloraceton bekannt ist durch seine Einwirkung auf die Augen, weiss man vom symmetrischen Dichloraceton, dass es auch auf die Haut einwirkt.

ω-Trichloracetophenon. Es entsteht aus Chloracetophenon und Chlorgas bei 200° unter der Einwirkung von Sonnenlicht:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Cl + 2\,Cl_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot CCl_3 + 2\,HCl$$

oder nach *Houben* und *Fischer*[8a]) aus Benzol, $AlCl_3$ und Trichloraceto-nitril. Die farblose, angenehm riechende Flüssigkeit siedet unter 15 mm Druck bei 120—121°. Durch Kochen mit Natronlauge wird sie glatt in Chloroform und Benzoesäure gespalten.

ω-3,4-Trichloracetophenon wird aus 3,4-Dichloracetophenon und $ClCH_2 \cdot CO \cdot Cl$ (und $AlCl_3$) erhalten.[9]) Neben dem Tränenreiz wirkt es stark auf die Haut. In die Poren gelangt, verursacht es starken Nesselreiz.[10]) Das Bromderivat ist weniger wirksam.

Dinitrile und Acridinderivate. Ueber diese Verbindungen liegt nichts Bestimmtes vor.

Trichlor-triäthyl-amin wurde von *Kyle Ward* jr.[11]) erstmals hergestellt aus Triäthanol-amin und Thionylchlorid. Neuerdings haben *Mohler* und *Hämmerle*[12]) einige Eigenschaften dieser Substanz und deren Hydrochlorid beschrieben.

Die freie Base bildet ein farbloses Oel von aminartigem und an Geranien erinnernden Geruch. Sie verfärbt sich mit der Zeit gelb, dann braun und scheidet Kristalle ab. In Wasser ist sie nur unmerklich löslich, mässig löslich in Alkohol, leicht löslich

[7]) *J. Houben* und *H. Kauffmann*, B. *46*, 2821 (1913).

[8]) *I. de Paolini*, Gazz. chim. Italiana *60*, 700 (1930), durch C. 1931 I 442; *L. Birckenbach* und *K. Sennewald*, A. *489*, 7 (1931).

[8a]) J. prakt. Chem. [2] *123*, 313 (1929), durch C. 1930 I 974.

[9]) *M. Jastrzebski* und *J. Suszko*, Roczniki Chem. *13*, 293 (1933), durch C. 1933 II 1516.

[10]) *M. Sartori*, The war Gases (englische Ausgabe), S. 155, London (1939).

[11]) Am. Soc. *57*, 914 (1935).

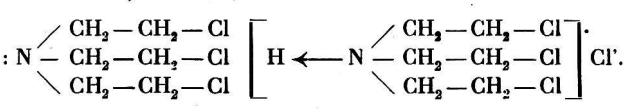
[12]) Helv. chim. acta, *23*, 1211 (1940).

in Aether und Hexan. Ebenfalls löslich ist die Base in verdünnten Säuren. Sie siedet unter 722 mm Druck bei 219°, unter Zersetzung.

Sie bildet ein charakteristisches Pikrat und Pikrolonat und gibt mit *Nessler*-Reagens eine gelbe bis braune Färbung.

Das Hydrochlorid zeigt grosse, weisse, rhombische Tafeln vom Smp. 131°. Sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol und warmem Aceton, unmerklich löslich in Aether und Hexan.

Den beiden Verbindungen kommen folgende Formeln [12]) zu:



Die freie Base verursacht auf der Haut bald ein schwaches Brennen, auch die Augen werden gereizt und es können Augenentzündungen entstehen. Schäden auf der Haut lassen sich vermeiden, wenn sie mit Wasser (Hydrochlorid) oder Alkohol (freie Base) sofort abgewaschen wird.

Chlorisonitroso-aceton wird aus Aceton, Salpetersäure und Salzsäure hergestellt. Es besitzt nach *Milone* [2]) starke Nesselwirkung auf die Haut. Gegen Wasser ist es viel widerstandsfähiger als Chloraceton.

Durch den Eintritt der =N-OH-Gruppe in das Molekül scheint allgemein die Reizwirkung, vor allem auf die Haut, erhöht zu werden.

Chloraceton-oxim, Chlorisonitroso-acetophenon und Chloracetophenon-oxim zeigen nur Reiz- und keine eigentliche Nesselwirkung; ersteres wirkt stark, die beiden letzteren nur schwach.

Für den im Gasschutzdienst tätigen Chemiker ist beachtenswert, dass immer wieder neue Verbindungen in der Fachliteratur auftauchen, die sich in die eingangs umschriebene, weitgefasste Körperklasse der «Nesselstoffe» einordnen lassen.

Es ist allerdings möglich, dass wenn die einzelnen, in der obigen Zusammenfassung aufgeführten Substanzen einer systematischen physiologischen Untersuchung unterzogen werden, die eine oder andere Verbindung besser den Gelbkreuzen zugeordnet wird. Diese Frage müsste vom Mediziner endgültig entschieden werden.

Mit dem Hinweis auf den möglichen feldmässigen Einsatz von chemischen Substanzen mit der hier umschriebenen Wirkung soll deshalb keine abschliessende Uebersicht, sondern in erster Linie bezweckt werden, das Interesse des Gasschutzchemikers für seine Aufgabe trotz der bisher ausgebliebenen Verwendung von chemischen Kampfstoffen im gegenwärtigen Krieg wachzuhalten.

Die Fliegerbombe

Von **Werner Guldimann**

1. Allgemeines.

Die Fliegerbombe ist im Weltkrieg entstanden, sobald man einsah, dass das Flugzeug auch als Angriffswaffe zu gebrauchen sei — zunächst als eine Art Ergänzung und Unterstützung der Artillerie, bald aber auch gegen Ziele, die mit dem Kampf auf dem Boden in keinem direkten Zusammenhang mehr standen. Die ersten deutschen Bomben waren kugelförmig, wogen 5 und 10 kg und wurden aus Stahlguss hergestellt, mit Sprengstoff gefüllt und mit einem Aufschlagzünder versehen. Ihre Wirkung war gering, da beim Aufschlag der grösste Teil der Sprengstücke sich in die Erde bohrte. So sah man vorerst von einer Weiterverwendung und -entwicklung ab, und erst als die französische Fliegerei bewies, dass mit der Fliegerbombe Erfolge zu erzielen waren, nahm man auch in Deutschland die Versuche wieder auf. In der Folge nahm man dann auf beiden Seiten an der raschen Entwicklung teil.

Von der Kugelform haben wir bereits gesprochen. Diese wurde durch die Tropfenform abgelöst, und nach längerer Zeit kam dann die torpedoförmige Bombe, die heute noch verwendet wird. Wegen der billigeren Herstellung ging man in der Folge wieder einen Schritt rückwärts und kam auf die zylinderförmige Bombe, die in ihren aerodynamischen Eigenschaften der torpedoförmigen sich als nicht wesentlich unterlegen erwies. In Deutschland stellt man heute im wesentlichen Zylinderbomben her, während England an der Torpedoform festhält.

Entsprechend den verschiedenen Objekten, die man anzugreifen hatte, entwickelte man verschiedene Bomben — zunächst verschieden im Kaliber, dann aber auch verschieden in Inhalt und Wirkung: Brand-, Spreng-, Splitter- und Gasbomben. Davon werden wir unten noch zu sprechen haben.

Was die Bestandteile der Bombe anbelangt, so sind Leitfläche, Hauptkörper und Zünder anzuführen. Die Leitflächen sollen der abgeworfenen Bombe eine stabile, zum voraus genau bestimmbare Bahn geben, was natürlich für das Zielen von wesentlicher Bedeutung ist. (In Verbindung damit steht auch, dass sich der Schwerpunkt vor dem Angriffspunkt des Luftwiderstandes befinden soll.)

Der Hauptkörper enthält die Sprengmasse. Bei der Sprengbombe ist er von Bedeutung für die Durchschlagskraft der Bombe; bei der Splitterbombe ist er der eigentliche Splitterkörper, der dann zerlegt wird, und bei der Brandbombe stellt er zum Teil den Träger der Brandwirkung dar.

Der Zünder soll die Wirkung der Bombe herbeiführen, indem er die Sprengmasse zur