

145. Chemische Kampfstoffe XI.
Dipolmoment und Molekularstruktur.
Interpretation von Experimentaldaten

von C. T. Zahn und H. Mohler.

(30. VIII. 38.)

Nachdem in den vorhergehenden Arbeiten die experimentell ermittelten Dipolmomente der Vertreter der vier Kampfstoffgruppen und die allgemeinen theoretischen Grundlagen zur Interpretation der Molekularstruktur auf Grund des Dipolmoments mitgeteilt worden sind, treten wir hier auf die spezielle Diskussion der gemessenen Werte ein. Dabei wird jede Kampfstoffgruppe für sich behandelt.

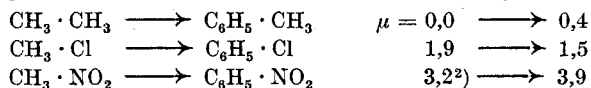
A. Augenreizstoffe.

Wir stellen zunächst die der Diskussion zugrunde liegenden Momente zusammen (Tab. 1):

Tabelle 1.

Nr.	Name	Formel	$\mu \times 10^{18}$
1	Chloraceton	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	2,35
2	Bromaceton	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	2,38
3	Brommethyl-äthyl-keton	$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	2,33
4	ω -Chlor-acetophenon	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	3,26
5	ω -Brom-acetophenon	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	3,11
6	Benzylchlorid	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	1,85 ¹⁾
7	Benzylbromid	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	1,88
8	ω -Bromxylo(p-)	$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	2,07
9	α -Brom-benzyl-cyanid	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CN} \\ \text{---} \text{H} \\ \diagdown \text{Br} \end{array}$	3,37

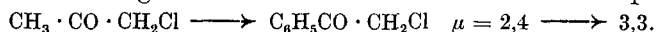
Verbindungen 1—5 enthalten als gemeinsame Gruppe $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}$ — (bzw. $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO}$ —). In den Verbindungen 4 und 5 ist eine Alkylgruppe durch Phenyl ersetzt. Beim Studium der Literatur zeigt sich, dass das Dipolmoment beim Ersatz einer Alkylgruppe durch den Phenylrest nur wenig verändert wird. Immerhin wurden einige Ausnahmen von dieser Regel festgestellt:



¹⁾ Literaturwert.

²⁾ Literaturwerte von 3,02—3,42; s. P. Debye und H. Sack, Constantes diélectriques, Moments électriques, Tabl. ann. de Constantes et Données numériques 2, Paris (1937).

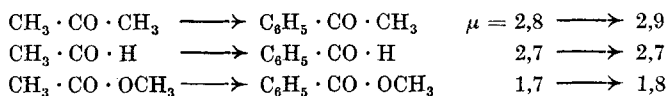
Die Verbindungen 1 und 4 liefern ein weiteres Beispiel hiefür:



Sucht man nach einer Erklärung für das anormale Verhalten der $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}$ -Gruppe, so kann man folgende drei Möglichkeiten in Betracht ziehen: 1. Das innere Moment der Gruppe $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}$ ist aus irgendwelchen Gründen verändert. 2. Es tritt durch die stark polare $\text{C}=\text{O}$ -Bindung in der Phenylgruppe erhebliche Induktion auf. 3. Zwischen den beiden Gruppen (C_6H_5 - und $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}$ -) erfolgt starke gegenseitige Interaktion, welche das Bindungsmoment beider Gruppen beeinträchtigt.

1. Bezüglich der ersten Möglichkeit ist zu berücksichtigen, dass die $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}$ -Gruppe eine wesentliche Drehachse, die eine Rotation der CH_2Cl -Gruppe zulässt [$(\text{CH}_2\text{Cl}) \longrightarrow (\text{C}=\text{O})$], aufweist und dass dann das beobachtete Moment, unter Vernachlässigung des zu vermutenden, kleinen Induktionseffektes, zwischen den für Trans-Stellung und völlig freie Drehbarkeit berechneten Werten liegt. Dies weist darauf hin, dass die normale Struktur dieser Gruppe in der Trans-Form (mit kleinen Schwingungen um diese Lage) zu suchen ist. Man kann nun an eine Beeinträchtigung dieser Schwingung durch die Phenylgruppe denken, wodurch auch das mittlere Moment beeinflusst würde. Das für Chloracetophenon beobachtete Moment von $3,3 \times 10^{-18}$ e. s. E. spricht jedoch eher für völlig freie Drehbarkeit in der $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}$ -Gruppe, was — sofern man für den beobachteten Effekt eine solche einfache Interaktion annehmen wollte — in Berücksichtigung der stark polaren Eigenschaften der $\text{C}=\text{O}$ - und $\text{C}-\text{Cl}$ -Bindung kaum der Fall sein dürfte.

2. Die zweite Möglichkeit (starke Induktion der Phenylgruppe durch das Carbonyl) dürfte kaum zutreffen, auf Grund der Tatsache, dass bei folgenden Verbindungen, in welchen die stark polare $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe ebenfalls auftritt, solche Abweichungen nicht beobachtet wurden:



3. Zwischen diesen (unter 2. erwähnten) Phenylverbindungen und dem Chlor-acetophenon besteht jedoch ein bemerkenswerter struktureller Unterschied, der deutlicher hervortritt, wenn an Stelle der üblichen Strukturformeln die auf Grund der Röntgen- und Ultrarotspektren erhaltenen Atomdurchmesser¹⁾ sowie die entsprechenden Valenzwinkel verwendet werden (Fig. 1 und 2).

Bei der $\text{CO} \cdot \text{OCH}_3$ -Gruppe zum Beispiel sprechen beobachtetes Moment der Fettsäure-ester und Fehlen einer Temperaturabhängigkeit dieses Moments für eine starke Behinderung der Rotation der

¹⁾ H. A. Stuart, Molekülstruktur, Berlin (1934).

OCH₃-Gruppe und für eine Bindung in der Cis-Stellung. Die CO · OCH₃-Gruppe ist daher als starr zu betrachten. Allerdings kann sie als Ganzes um eine Drehachse (z. B. C_{ar} → C_{ai}) rotieren. Aus Fig. 1 ist deutlich zu ersehen, dass das stark polare O-Atom infolge sekundärer Drehung in keiner der erlaubten Stellungen in die Nähe des Benzolrings gelangt. Das gleiche trifft für die einfacheren Gruppen —CO · H und —CO · CH₃ zu. Ganz anders verhält sich die CH₂Cl · CO-Gruppe.

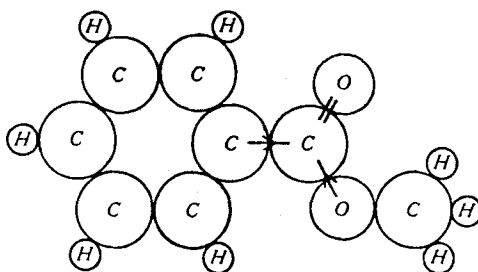


Fig. 1.
C₆H₅ · CO · OCH₃.

Zunächst spricht das beobachtete Moment der Verbindungen 1—3 eher für eine Bindung der relativen Drehung der CH₂Cl-Gruppe zur CO-Gruppe in der Trans- als in der Cis-Stellung (bedingt durch entgegengesetzten Ladungssinn der CH₂Cl- und OCH₃-Gruppe). Unter diesen Umständen erlaubt die sekundäre Drehung (C_{ar} → C_{ai}) dem Cl-Atom so nahe zum Benzolkern zu kommen, dass eine Überlappung oder sterische Behinderung eintreten kann (Fig. 2). In

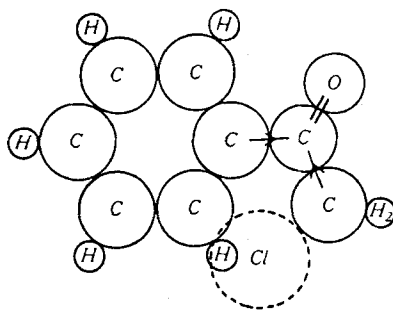
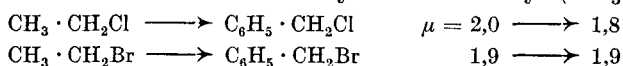


Fig. 2.
C₆H₅ · CO · CH₂Cl.
Überlapptes Atom gestrichelt.

dieser Stellung gelangt das Cl-Atom zu einem positiven H-Atom, und es erscheint durchaus möglich, dass die stabile Form der Molekel in einer Art Doppelring auftritt, der infolge der Möglichkeit der Valenzwinkeldeformation von der ebenen Form etwas abweichen

könnte. Diese Art der Interaktion (auch „Wasserstoffbindung“ genannt) wurde beim Äthylen-chlorhydrin¹⁾ diskutiert. Wenn auch quantitative Ansätze für diese komplizierten Molekeln schwierig sind, so ist doch qualitativ der Schluss gegeben, die Anomalie des vorliegenden Falles einer „H—Cl-Bindung“ zuzuschreiben.

Verbindungen 6 und 7 zeigen angenähert den normalen Effekt einer Substitution von Alkyl durch Phenyl ($\text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5$):



Dies weist darauf hin, dass die Induktion zwischen Phenyl und CH_2Cl -Gruppe nicht gross genug ist, um die charakteristischen Bindungsmomente zu ändern. Dadurch wird eine zur Behinderung der freien Drehbarkeit der CH_2Cl -Gruppe nötige Interaktion nicht ausgeschlossen.

Verbindung 8 [ω -Bromxylo]l (p-)]. Es ist keine wesentliche Änderung des Moments durch die Einführung des CH_3 in den Phenylkern zu erwarten, da das Partialmoment der CH_3 - im Vergleich zum Moment der CH_2Cl -Gruppe klein ist. Das untersuchte Beispiel bestätigt diese Annahme.

Verbindung 9 (α -Brom-benzyl-cyanid). Das Moment lässt hauptsächlich eine Abhängigkeit von den Substituenten erwarten. Setzt man für $\text{C}\equiv\text{N}$ den Wert 3,4, für $\text{C}-\text{Br}$ 1,45 und für $\text{C}-\text{H}$ 0,4, so erhält man durch einfache Vektoraddition den Wert von $\sim 3,4$, während 3,37 gemessen wurde. Hier ist die Entscheidung, ob die Drehung $\text{C}_{ar} \longrightarrow \text{C}_{ai}$ frei ist oder nicht, nicht möglich, weil das Moment praktisch von der Drehung nicht abhängt.

B. Nasen- und Rachenreizstoffe.

Die zu diskutierenden Momente sind (Tab. 2):

Tabelle 2.

Nr.	Name	Formel	$\mu \times 10^{18}$
1	Diphenyl-arsin-chlorid	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{AsCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	2,70
2	Diphenyl-arsin-cyanid	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{AsCN} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	4,19
3	Phenarsazin-chlorid	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsCl} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$	2,26

Verbindungen 1 und 2. Eine Reihe von Tatsachen sprechen dafür, dass gewisse, im einfachsten Falle dreiatomige Molekeln (z. B. H_2O , H_2S) nicht gestreckt, sondern gewinkelt sind. Eine einfache elektrostatische Theorie vermag diese geometrische Gestalt nicht richtig wiederzugeben. Im Gegenteil sollte nach ihr beispielsweise die H_2O -Molekel gestreckt sein, da sich die positiv geladenen H-Atome

¹⁾ C. T. Zahn, Faraday 30, 820 (1934).

gegenseitig abstossen und sich somit möglichst weit entfernen müssten. Wie *M. Born*, *W. Weisenberg* und *F. Hund*¹⁾ jedoch zeigten, lässt sich das Zustandekommen einer Winkelung deuten, wenn man die Polarisierbarkeit des mittleren Atoms (bzw. Ions) auch noch in Rechnung stellt. Ist beim Zentralion der positiv geladene Atomrumpf gegen die negative äussere Elektronenschale verschiebbar, so wird der Atomrumpf bei Anlagerung von zwei Ionen sich von diesen entfernen oder ihnen nähern, je nach dem Ladungssinn der Ionen. Dies ist aber nur möglich, wenn sich die Aussenionen unsymmetrisch gruppieren, wenn also die Molekel eine gewinkelte Gestalt annimmt. Bei Anlagerung von drei Aussenionen an ein Zentralion (z. B. NH_3) besteht der Effekt darin, dass letzteres aus der Ebene der Aussenionen heraustritt und die Molekel eine pyramidale Gestalt erhält. *J. C. Slater* und *L. Pauling*²⁾ gelangten auf Grund quantenmechanischer Überlegungen (ohne Berücksichtigung der Polarisierbarkeit) zu ähnlichen Schlussfolgerungen.

Von *W. H. Zachariasen*³⁾ wurde nun eine Regel mitgeteilt, die gestattet, zu prüfen, wann bei einer gegebenen Molekel eine gestreckte oder gewinkelte, bzw. ebene oder pyramidale Struktur erwartet werden kann. Ist ΣZ_v die Gesamtzahl der vorhandenen AussenElektronen und Z_E die Zahl der AussenElektronen des dem Aussenatom folgenden Edelgases (ausser beim H, immer 8), so besitzt eine Molekel vom Typ Ax_3 pyramidale Gestalt, wenn $\Sigma Z_v > 3 Z_E$ ist. Für AsO_3''' beträgt $\Sigma Z_v = 26$ und $3 Z_E = 24$. Dieses Ion muss also pyramidale Struktur besitzen, was röntgenspektroskopisch sichergestellt ist. AsCl_3 ergibt ebenfalls einen Wert von 26 für ΣZ_v , so dass auch für diese Verbindung eine pyramidale Struktur anzunehmen ist. Für AsH_3 erhält man als Summe der AussenElektronen nur den Wert 8, $3 Z_E$ beträgt jedoch 6 (3×2 , für He) und nicht 24, so dass wiederum $\Sigma Z_v > 3 Z_E$ ist und daher auch diese Verbindung pyramidal gebaut sein muss.

Die beiden in Frage stehenden Arsine, Diphenyl-arsin-chlorid und Diphenyl-arsin-cyanid, lassen sich als Derivate des AsCl_3 auffassen. Aus der Anwendung der Regel von *Zachariasen* resultiert für die erste Verbindung als Gesamtzahl der AussenElektronen maximal ein Wert von 70, für die dreifache Zahl des dem Aussenatom folgenden Edelgases 6 bzw. 24, je nachdem H bzw. C oder Cl in Rechnung gesetzt werden. Wenn schon bei der (übertragenen) Anwendung der Regel offenbar nicht alle AussenElektronen der Phenylgruppe zu berücksichtigen sind, so überwiegt die Grösse der

¹⁾ Siehe z. B. *A. Eucken*, Grundriss der physikalischen Chemie, Leipzig (1934).

²⁾ Siehe z. B. *Eucken*, loc. cit.; s. a. *J. Errera*, Moment électrique et Structure moléculaire, Paris (1935).

³⁾ Siehe *H. Mohler*, Helv. **21**, 789 (1938).

Zahl der Aussenelektronen, auch im Beispiel des Cyanids, doch derart, dass für beide Arsine eine Pyramidengestalt wahrscheinlich ist.

Die Struktur ist aus Fig. 3 am Beispiel des noch zu besprechenden Phenarsazin-chlorids zu ersehen.

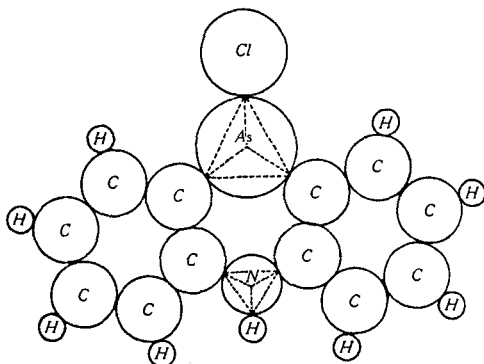
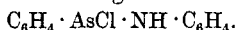


Fig. 3.



Eine Diskussion der gemessenen Dipolmomente stösst nun insofern auf Schwierigkeiten, als über Grösse des Valenzwinkels des Arsens und charakteristischen Momente der $\text{As}-\text{C}_{ar}$ - und $\text{As}-\text{C}_{al}$ -Bindung nichts Bestimmtes bekannt ist. Das relativ grosse Moment des AsCl_3 (2,1) spricht eher für ein grosses Moment der $\text{As}-\text{Cl}$ -Bindung. Berücksichtigt man aber die Möglichkeit der Valenzwinkeldeformation durch $\text{Cl}-\text{Cl}$ -Abstossungen, so erscheint es verfrüht, auf eine weitere Diskussion der gemessenen Momente einzutreten. Immerhin sprechen sie nicht gegen die Pyramidengestalt.

Im Sinne der Annahme in Mitteilung X zeigen übrigens beide Verbindungen keine wesentlichen Drehachsen.

Phenarsazin-chlorid. In dieser Verbindung tritt noch Stickstoff, der wie Arsen pyramidale Struktur veranlassen kann, auf. Aus Röntgeninterferenzen am NH_3 -Krystall ergab sich eine Pyramidengestalt mit den drei H-Atomen als Basis und dem N-Atom an der Spitze¹⁾. Auch nach der Regel von Zachariasen ($8 > 6$) ist pyramidale Struktur zu erwarten.

Phenarsazin-chlorid können wir nun, soweit N-Bindungen in Frage stehen, als Derivat des NH_3 auffassen. In (übertragener) Anwendung der Regel von Zachariasen erhalten wir als Summe der Aussenelektronen maximal 64 gegen 6 bzw. 24 für 3 Z_E und somit wiederum die pyramidale Struktur, desgleichen für die Arsenbindungen, in Analogie zu den beiden besprochenen Arsinen. Da

¹⁾ H. A. Stuart, Molekülstruktur, Berlin (1934).

der aromatische Kern und einige direkt mit ihm verbundene Atome nach der Röntgenspektroskopie starke Neigung besitzen, in einer Ebene zu liegen, ist in Berücksichtigung der pyramidalen Valenzanordnung der beiden Heteroatome eine Struktur denkbar, in welcher die beiden Benzolkerne sich nicht in einer, sondern in zwei Ebenen befinden, die sich in der Verbindungslinie schneiden, welche durch die Spitzen der beiden Pyramiden geht. Das H-Atom der N—H- und das Cl-Atom der As—Cl-Bindung würden dann aus den Ebenen herausragen. Eine ähnliche Struktur diskutierten *G. M. Bennet* und *S. Gladstone*¹⁾ auf Grund des Dipolmoments für Thianthren. Da man über S-Valenzwinkel und Bindungsmoment des Schwefels genauer unterrichtet ist als über N und As (besonders letzteres), waren bestimmbare Aussagen dort eher möglich als in unserem Fall²⁾, so dass es auch hier verfrüht erscheint, die Struktur des Phenarsazin-chlorids eingehender zu diskutieren. Es lässt sich nur soviel sagen, dass das gemessene Moment im wesentlichen die Resultante aus den charakteristischen Momenten der As—Cl- und N—H-Bindungen wiedergeben dürfte.

In Fig. 3 ist die Substanz auf Grund der verschiedenen Bindungsradien skizziert, wobei der Übersicht halber die beiden Benzolkerne in einer Ebene angenommen wurden. Die beiden Pyramiden sind in der Projektion (gestrichelt) dargestellt. As wurde der positive, N der negative Ladungssinn zugeordnet. Aus der Figur ist ohne weiteres zu ersehen, dass keine wesentlichen Drehachsen vorliegen. Gewisse Verbiegungen sind aber nicht ausgeschlossen.

C. Lungengifte.

Die in Frage stehenden Momente sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Nr.	Name	Formel	$\mu \times 10^{18}$
1	Chlorameisensäure-methylester. . . .	Cl · CO · OCH ₃	2,22
2	Chlorameisensäure-trichlormethylester	Cl · CO · OCCl ₃	2,16
3	Phosgen	Cl ₂ · CO	1,18
4	Chlorpikrin	Cl ₃ · C · NO ₂	1,91

Chlorameisensäure-methylester. Analog wie bei den Fettsäure-estern ist bei Chlorameisensäure-methylester eine Hinderung der Drehung durch Interaktion der OCH₃-Gruppe zu erwarten. Nimmt man an, dass die OCH₃-Drehung in der Cis-Stellung (bezogen

¹⁾ Soc. 1934, 128; durch C. 1934, I, 3552.

²⁾ Die beiden Autoren nehmen weiter an, dass die Molekel um die Verbindungslinie in gewissem Grade verbiegbar sei, da eine völlig starre Konfiguration zu stereoisomeren Thianthrenderivaten führen sollte.

auf die $\text{CO} \cdot \text{OCH}_3$ -Gruppe) blockiert sei und berechnet das zu erwartende Moment für die Gesamtmolekel, so resultiert ein Wert von rund 1,6, der also etwas kleiner ist als der experimentell gefundene. Nun wurde bereits bei den Fettsäuren und ihren Estern festgestellt¹⁾, dass das für die Cis-Stellung berechnete Moment bisweilen kleiner ist als das gemessene. Immerhin ist die Differenz geringer als im vorliegenden Fall. Dies kann auf Schwingungen um die Trans-Lage (bezogen auf die Gesamtmolekel) oder auf starke induktive Effekte zurückzuführen sein. Es ist jedoch noch eine andere Möglichkeit in Berücksichtigung zu ziehen. Geht man von der Annahme aus, dass die CH_3 -Gruppe vom Chloratom stärker angezogen wird als vom Sauerstoff der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe, d. h., dass die OCH_3 -Gruppe in der Trans- eher als in der Cis-Stellung gebunden ist (Fig. 4), dann können sich Cl-Atom und H-Atom so nahe kommen, dass eine „H-Cl-Bindung“ entsteht. Damit liesse sich das beobachtete Moment, welches mit dem für die Trans-Stellung berechneten übereinstimmt, erklären. Diese Übereinstimmung kann natürlich auch zufällig sein. Denn ganz allgemein ist zu bemerken, dass wenn Cl- und H-Atom einander stark genähert werden, die einfache Vektoraddition wegen starker Interaktion nicht genau anwendbar ist.

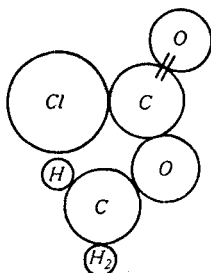


Fig. 4.
Cl · CO · OCH₃.

Chlorameisensäure-trichlormethylester. Infolge der negativen Polarität des Cl-Atoms und des O-Atoms würde man eine Aufhebung der Rotation der OCCl_3 -Gruppe in der Trans-Stellung erwarten. Wie jedoch Fig. 5 zeigt, führte dies zu einer Überlappung der Cl-Atome. Tatsächlich lässt sich für diese Stellung ein Moment von 1,1 berechnen, das vom beobachteten Wert von 2,2 stark abweicht. Für die Cis-Stellung beträgt der theoretische Wert rund 1,6 und für eine mittlere Stellung zwischen Cis- und Trans-Lage (z. B. Cl-C-O-Ebene senkrecht zur $\text{Cl}-\text{C} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ -Ebene) rund 1,4. Bei solch stark polaren Atomen wie Cl- und O-Atom sind diese Berechnungen nur

¹⁾ C. T. Zahn, Physikal. Z. 33, 730 (1932).

ein Annäherungsverfahren. Indessen lässt sich festhalten, dass die wahrscheinliche Stellung einer Mittellage zwischen Cis- und Trans-Form entspricht und das ausserordentlich grosse Moment auf Deformations- und Induktionseffekte zurückzuführen ist.

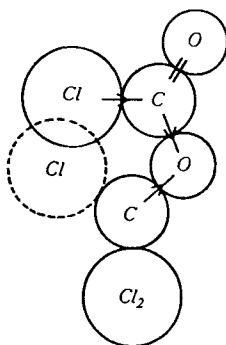
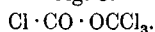


Fig. 5.



Überlapptes Atom gestrichelt.

Phosgen. Das berechnete Moment beträgt 0,7, ist also kleiner als das experimentelle (1,2). Dies überrascht insofern nicht, als aus dem Verhalten von Verbindungen mit mehreren Cl-Atomen an einem C-Atom bekannt ist, dass die C—Cl-Valenzwinkel durch die Cl—Cl-Abstossung verändert wird.

Chlorpikrin. Das berechnete Moment beträgt 1,5, das beobachtete 1,9. Die Differenz lässt sich wie beim Phosgen erklären (Spreizung des Valenzwinkels).

D. Hautgifte.

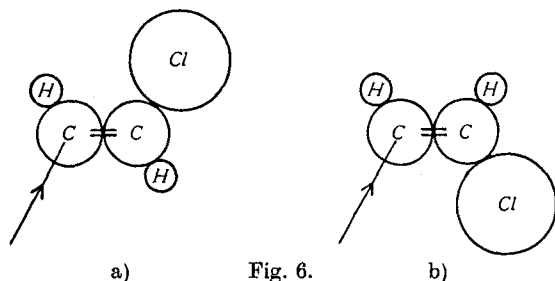
Die zu diskutierenden Momente sind (Tab. 4):

Tabelle 4.

Nr.	Name	Formel	$\mu \times 10^{18}$
1	Äthylarsin-dichlorid	$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{AsCl}_2$	2,51
2	β -Chlorvinyl-arsin-dichlorid . . .	$\text{Cl} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{AsCl}_2$	1,77
3	β, β' -Dichlor-divinyl-arsin-chlorid	$(\text{Cl} \cdot \text{CH}=\text{CH})_2\text{AsCl}$	1,45
4	β, β', β'' -Trichlor-trivinyl-arsin .	$(\text{Cl} \cdot \text{CH}=\text{CH})_3\text{As}$	0,39
5	β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid . . .	$(\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{S}$	1,76

Äthylarsin-dichlorid. Da die genauen Momentwerte der $\text{As}-\text{C}_{ar}$ - und $\text{As}-\text{C}_{al}$ -Bindung sowie der Valenzwinkel des Arsens nicht genau bekannt sind, ist es noch nicht möglich, das theoretische Moment zu berechnen. Das Moment der $\text{As}-\text{C}_{al}$ -Bindung ist wahrscheinlich klein im Vergleich zum Moment der $\text{As}-\text{Cl}$ -Bindung, wofür auch der gemessene Wert spricht.

Verbindungen 2–4 (Lewisite). Obschon die individuellen As-Bindungsmomente nicht bekannt sind, ist es von besonderem Interesse, auf die gemessenen Momente dieser drei Verbindungen näher einzutreten. Sie enthalten die Chlorvinylgruppe, von welcher zwei Formen denkbar sind (Fig. 6). In der Form (a) sollten sich die beiden C–H-Momente gegenseitig aufheben und in der Resultante, die parallel zur Drehachse anzunehmen ist, allein die C–Cl-Bindung auftreten. In der Form (a) entspricht die Achse keiner wesentlichen Drehachse. Das theoretische Moment der Form (b) ergibt einen Wert von 2,1, der sich aus einer Komponente mit dem Wert 1,8 senkrecht zur Drehachse und einer Komponente mit dem Wert 1,0 parallel hiezu zusammensetzt.



Bei Verbindungen mit der Chlorvinyl-Gruppe sind die Formen (a) und (b) zu erwarten, ausser die Bildungsenergien der beiden Formen seien durch einen Betrag voneinander verschieden, der wesentlich grösser als die mittlere Temperaturanregungsenergie ist oder es sei, dass die Vinylgruppen sich gegenseitig oder andere Gruppen der Molekel innermolekular beeinträchtigen.

Betrachtet man nun die gemessenen Momente der drei Verbindungen mit demjenigen des AsCl_3 ($= 2,1$), so ist man überrascht, dass beim Übergang von AsCl_3 zu $\text{As}(\text{Cl} \cdot \text{CH}=\text{CH})_3$ durch sukzessiven Ersatz der Cl-Atome das Moment auf einen sehr kleinen Wert sinkt, denn die zu erwartenden Momente der Chlorvinylgruppe in der Form (a) und (b) betragen rund 1,5 bzw. rund 2,1. Zeigen alle Chlorvinylgruppen die Form (a), so ist bei pyramidaler Struktur der Verbindung 4 ein grösseres Moment als 0,4 zu erwarten, ausser die Pyramide sei sehr flach. Beim Auftreten aller Chlorvinylgruppen in der Form (b) sollte infolge der grossen rotierenden Komponente (1,8) bei völlig freier Drehung aller drei Gruppen schliesslich ein Moment von 3,1 resultieren. Das gemessene kleine Moment ist daher nicht leicht zu erklären, ausser es treten starke Interaktionen in der Molekel ein.

Nimmt man aber alle Chlorvinylgruppen in der Form (a) an und setzt für die As–C_{ar}-Bindung ein gegenseitiges Moment von der Grössenordnung des Moments der Chlorvinylgruppe voraus, so wird das niedrige Moment von 0,4 verständlich. Es ist jedoch nicht

einzusehen, weshalb die Form (b) nicht existieren sollte. Im Gegenteil werden die folgenden Überlegungen zeigen, dass Form (b) in gewissen Molekeln wahrscheinlicher ist. Beispielsweise zeigt Fig. 7 eine erlaubte Struktur von β, β', β'' -Trichlor-trivinyl-arsin.

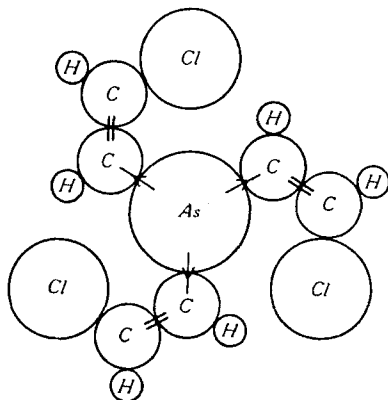


Fig. 7.
 $(\text{Cl} \cdot \text{CH} = \text{CH})_3\text{As}$.

Fig. 7 wurde zwar für coplanare As-Valenzen gezeichnet, sie lässt aber trotzdem erkennen, dass sich das Cl-Atom einer Gruppe einem H-Atom einer anderen Gruppe nähern kann. In Wirklichkeit ist dies wegen der pyramidalen Struktur der As-Valenzen in stärkerem Masse als in der Figur der Fall. Die Interaktionen können zudem zur Deformation der As-Valenzen führen, die eine noch weitergehende Annäherung ermöglicht.

In der Molekel 4 sind drei H—Cl-Interaktionen möglich. Es ist leicht einzusehen, dass diese Form durch Anstreben eines Energie-minimums zu dominieren vermag. In einer Struktur mit drei H—Cl-Interaktionen heben sich die C—Cl-Momente gegenseitig auf. Das beobachtete kleine Moment von β, β', β'' -Trichlor-trivinyl-arsin wird dadurch verständlich.

In Verbindung 3 ist nur eine einzige H—Cl-Interaktion möglich, und die rohe Berechnung des theoretischen Moments führt zu einem Moment von der Grössenordnung des beobachteten. Mit nur einer H—Cl-Interaktion sind nun, je nachdem eine oder zwei Vinylgruppen in der Form (b) auftreten, zwei Fälle denkbar (Fig. 8). Der erstere Fall [eine Gruppe in der Form (a), die andere in der Form (b)] ist nach einer näherungsweise Berechnung nicht ausgeschlossen. Für das Vorherrschen der Form (b) (mit völlig freier Drehbarkeit) ist das gemessene Moment zu klein.

Letzteres gilt auch für β -Chlorvinyl-arsin-dichlorid, das nur eine Chlorvinylgruppe enthält. In der Form (a) dürfte sich das Moment mit dem Drehwinkel nur wenig ändern, da im Vergleich zu den

beiden andern Lewisiten (wo sich H- und Cl-Atome sehr nahe kommen) jede H—Cl-Interaktion hier sehr klein ist. Für die in Frage stehende Verbindung sind beide Formen wahrscheinlich¹⁾.

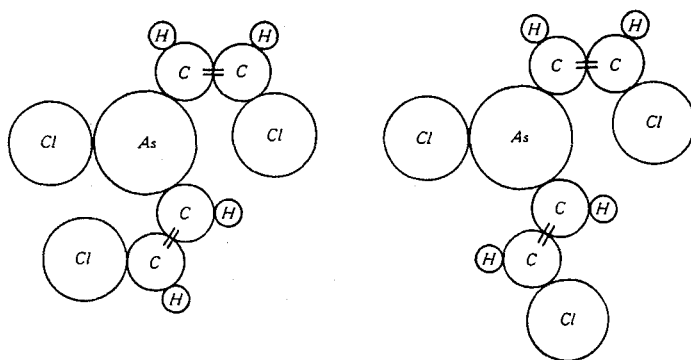
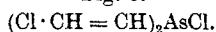


Fig. 8.



links: zwei Formen (b); rechts eine Form (a), eine Form (b).

β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid enthält vier wesentliche Drehachsen, die in Fig. 9 durch Pfeile gekennzeichnet sind. Diese Verbindung zeigt hinsichtlich der H—Cl-Interaktion Ähnlichkeit mit β, β' -Dichlor-divinyl-arsin-chlorid. In der Figur ist eine mögliche Struktur dargestellt, in welcher zwei H-Atome einer $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ -Gruppe dem Cl-Atom der anderen Gruppe sehr nahe kommen und eine CH_2Cl -Gruppe frei drehbar ist.

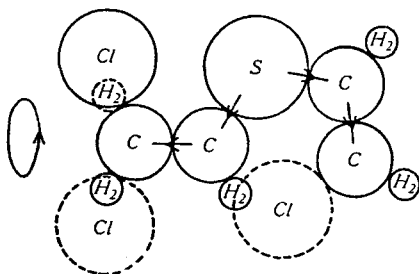
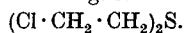


Fig. 9.



Überlappte Atome gestrichelt.

Für eine solch komplizierte Molekel würde es nun zu weit führen, für die zahlreichen, bei unterdrückter und freier Drehbarkeit möglichen Strukturen das theoretische Moment zu berechnen, abgesehen von den anzunehmenden starken, das charakteristische Moment

¹⁾ Ausser die Form (a) sei wegen Unbeständigkeit ausgeschlossen.

unter Umständen beeinträchtigenden H—Cl-Interaktionen¹⁾. Eine Berechnung wurde für die in Fig. 9 dargestellte Struktur durchgeführt.

Geht man von den Momenten 1,4 und 1,6 aus, die für $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ beobachtet wurden, so ist für das S—C_{at}-Moment ein Wert von rund 0,8 anzunehmen. Betrachtet man mit Ausnahme der einen frei rotierenden CH₂Cl-Gruppe die Molekel als starr, so resultiert für letztere, frei drehbare Gruppe ein Moment von ungefähr 3,1, das von der Drehung fast unabhängig ist. Da das beobachtete Moment nur 1,8 beträgt, ist diese Annahme unbefriedigend.

Die stabilere Form ist wohl eher in einer Konfiguration zu suchen, in der beide CH₂—Cl-Gruppen eine Stellung einnehmen, welche eine gegenseitige H—Cl-Interaktion ermöglicht und nach gegenseitiger Aufhebung der CH₂Cl-Momente tendiert. Eine solche Struktur ist schwierig zu zeichnen, sie ist aber leicht vorstellbar, wenn man annimmt, dass sich die untere CH₂—Cl-Gruppe der Fig. 9 um 180° drehe, bis sich die beiden Gruppen fast überlappen. In Fig. 10 wurde versucht, diese Struktur darzustellen.

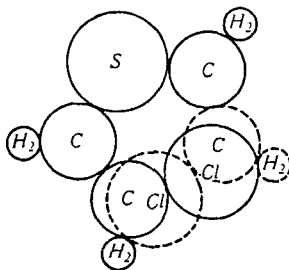
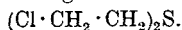


Fig. 10.



Überlappte Atome gestrichelt.

Diese in Fig. 10 wiedergegebene Konfiguration dürfte unter Umständen den Schlüssel für die grosse Beständigkeit, die Unlöslichkeit in Wasser und das physiologische Verhalten von Yperit (= Lost, Senfgas, Gelbkreuz) bilden.

Wir sind mit dem weitem Studium dieser und anderer Fragen des Kampfstoffgebietes beschäftigt.

Die Feinzeichnung der Figuren dieser und der vorhergehenden Arbeit verdanken wir Herrn J. Sorge.

Department of Physics, University of Michigan, Ann Arbor.
Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

¹⁾ Die H—Cl-Interaktion kann in gewissen Fällen zur Behinderung der freien Drehbarkeit stark genug sein, ohne zur Beeinflussung des charakteristischen Moments auszureichen.