

## Kurze Originalmitteilungen

### Chemische Reaktionen von Chlorvinylarsinverbindungen (Lewisite)

#### 3. Reaktion von Lewisit I und Lewisit II mit Dithiolen

Rainer Haas

Korrespondenzadresse: Dr. Rainer Haas, Büro für Altlastenerkundung und Umweltforschung, Stadtwaldstr. 45a, D-35037 Marburg

#### Zusammenfassung

2-Chlorvinylarsindichlorid (Lewisit I) und 2,2'-Dichlordivinylarsinchlorid (Lewisit II) reagieren bei Raumtemperatur in einer Substitutionsreaktion schnell und quantitativ mit Dithiolen. Die Derivate wurden massenspektrometrisch identifiziert. Sie sind mit GC/ECD detektierbar. Diese Reaktionen können zur gaschromatographischen Bestimmung von Lewisiten in Wasser- und Bodenproben eingesetzt werden.

**Schlagerwörter:** Analytik; Arsenverbindungen; chemische Kampfstoffe; chemische Reaktionen; 2-Chlorvinylarsindichlorid; 2,2'-Dichlordivinylarsinchlorid; Lewisit

#### Abstract

##### Chemical Reactions of Chlorovinylarsines (Lewisite) 3. Reaction of Lewisite I and Lewisite II with Dithiols

2-Chlorovinylarsine dichloride (Lewisite I) and 2,2'-dichlorodivinylarsine chloride (Lewisite II) react by room temperature rapidly and quantitatively with dithiols in a substitution reaction. The derivatives were identified with mass spectrometry. They can be detected with GC/ECD. This reactions can be used for the gas chromatographic detection of Lewisites in water and soil samples.

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

#### 1 Experimentelles

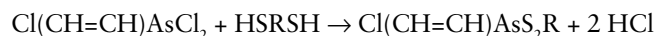
2-Chlorvinylarsindichlorid (LEWISIT I) [CAS-Nr.: 541-25-3] und 2,2'-Dichlordivinylarsinchlorid (LEWISIT II) [CAS-Nr.: 40334-69-8] wurden mit folgenden Dithiolen umgesetzt: 1,2-Ethandithiol [Et(SH)<sub>2</sub>], 1,3-Propandithiol [Pr(SH)<sub>2</sub>], 1,4-Butandithiol [Bu(SH)<sub>2</sub>], 1,5-Pentandithiol [Pe(SH)<sub>2</sub>], 1,6-Hexandithiol [He(SH)<sub>2</sub>] und 1,8-Octandithiol [Oc(SH)<sub>2</sub>]. Die Versuche wurden mit einer 2-Chlorvinylarsindichlorid-Konzentration von 76 µg/ml bzw. einer 2,2'-Dichlordivinylarsinchlorid-Konzentration von 70 µg/ml und einer Dithiol-Konzentration von 400 µg/ml in 1,4 ml-Vials bei einer Raumtemperatur von 20°C durchgeführt. Als Reaktionsmedium diente Aceton.

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; Injektionsvolumen: 1 µl; Detektor: ECD.

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.

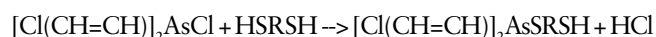
#### 2 Ergebnisse und Diskussion

2-Chlorvinylarsindichlorid reagiert mit Dithiolen in einer Substitutionsreaktion gemäß dem Schema



zu stabilen cyclischen Derivaten.

2,2'-Dichlordivinylarsinchlorid reagiert mit Dithiolen gemäß dem Schema



zu 2,2'-Dichlordivinylarsinthioether.

In **Tabelle 1** sind die Retentionszeiten und Nachweisgrenzen der 2-Chlorvinylarsindichlorid- und 2,2'-Dichlordivinylarsinchlorid-Derivate dargestellt.

Die Retentionszeiten verlängern sich mit steigendem Molekulargewicht der Dithiole. Die Nachweisgrenzen liegen für die 2-Chlorvinylarsindichlorid-Derivate zwischen 0,2 ng und 1,0 ng absolut und für die 2,2'-Dichlordivinylarsinchlorid-Derivate zwischen 0,3 ng und 1,7 ng absolut. Die niedrigsten Nachweisgrenzen wurden für 1,2-Ethandithiol, die höchsten für 1,8-Octandithiol ermittelt. Die Derivate sind bei +4°C mehr als 3 Wochen in Reaktionslösung stabil. Bei der

zweiten Messung, 30 Minuten nach Reaktionsbeginn, waren die Endkonzentrationen der Derivate erreicht.

Die Umsetzungsraten konnten für 2-Chlorvinylarsindichlorid nicht bestimmt werden, da 2-Chlorvinylarsindichlorid gaschromatographisch nicht erfassbar ist. 2,2'-Dichlordivinylarsinchlorid wird quantitativ zu den cyclischen Derivaten umgesetzt.

**Tabelle 1:** Retentionszeiten ( $R_t$ ) und Nachweisungen (NWG) von Lewisiten und ihren Dithiol-Derivaten; Chromatographische Bedingungen siehe experimenteller Teil; L1: Cl(CH=CH)As, L2: [Cl(CH=CH)<sub>2</sub>As

Substanz	$R_t$ /min	NWG/ng
L1-Cl <sub>2</sub>	nn	nn
L1-S <sub>2</sub> Et	10,60	0,2
L1-S <sub>2</sub> Pr	12,02	0,3
L1-S <sub>2</sub> Bu	13,62	1,0
L1-S <sub>2</sub> Pe	15,04	1,0
L1-S <sub>2</sub> He	16,38	1,0
L1-S <sub>2</sub> Oc	19,85	1,0
L2-Cl	7,06	0,35
L2-SEtSH	14,21	0,3
L2-SPrSH	15,60	0,3
L2-SBuSH	17,16	0,8
L2-SPeSH	19,02	0,8
L2-SHeSH	21,36	1,1
L2-SOcSH	28,31	1,7

Es wurden Umsetzungsversuche mit äquimolaren Mengen von zwei Dithiolen durchgeführt. Die prozentualen Anteile der Dithiol-Derivate ist in **Tabelle 2** dargestellt. Bei 2-Chlorvinylarsindichlorid (zwei freie Substitutionsstellen, cyclische Derivate) ist ein klarer Auswahleffekt erkennbar: die thermodynamisch stabileren Ethandithiol-Derivate (Fünfring) und Propandithiol-Derivate (Sechsring) werden bevorzugt gebildet. Ähnliches Verhalten zeigen Phenylarsindichlorid und Ethylarsindichlorid, die ebenfalls cyclische Verbindungen mit Dithiolen bilden [1,2]. Bei 2,2'-Dichlordivinylarsinchlorid (eine freie Substitutionsstelle, offenkettige Derivate) ist die bevorzugte Bildung der niedriger molekularen Dithiol-Derivate, wie bei Diphenylarsinchlorid [3], nur gering ausgeprägt.

Diese Reaktionen können als Derivatisierungsreaktionen zum analytischen Nachweis von 2-Chlorvinylarsindichlorid und 2,2'-Dichlordivinylarsinchlorid neben weiteren arsenorganischen Kampfstoffen (Diphenylarsinchlorid, Phenylarsindichlorid, Ethylarsindichlorid) in Wasser- und Bodenproben eingesetzt werden [4]. Aufgrund der bevorzugten Bildung

**Tabelle 2:** Prozentuale Anteile der Lewisit 1- und Lewisit 2-Thiol-Derivate bei gleichem Thiolgehalt

Thiol 1	Thiol 2	Derivat 1 Lewisit I	Derivat 2 Lewisit I	Derivat 1 Lewisit II	Derivat 2 Lewisit II
Et(SH) <sub>2</sub>	Pr(SH) <sub>2</sub>	99	1	64	36
Et(SH) <sub>2</sub>	Bu(SH) <sub>2</sub>	99	1	69	31
Et(SH) <sub>2</sub>	Pe(SH) <sub>2</sub>	99	1	70	30
Et(SH) <sub>2</sub>	He(SH) <sub>2</sub>	100	0	78	22
Et(SH) <sub>2</sub>	Oc(SH) <sub>2</sub>	100	0	75	25
Pr(SH) <sub>2</sub>	Bu(SH) <sub>2</sub>	98	2	65	35
Pr(SH) <sub>2</sub>	Pe(SH) <sub>2</sub>	99	1	52	48
Pr(SH) <sub>2</sub>	He(SH) <sub>2</sub>	99	1	48	52
Pr(SH) <sub>2</sub>	Oc(SH) <sub>2</sub>	99	1	60	40
Bu(SH) <sub>2</sub>	Pe(SH) <sub>2</sub>	46	54	58	42
Bu(SH) <sub>2</sub>	He(SH) <sub>2</sub>	63	37	49	51
Bu(SH) <sub>2</sub>	Oc(SH) <sub>2</sub>	71	29	45	55
Pe(SH) <sub>2</sub>	He(SH) <sub>2</sub>	55	45	53	47
Pe(SH) <sub>2</sub>	Oc(SH) <sub>2</sub>	63	37	63	37
He(SH) <sub>2</sub>	Oc(SH) <sub>2</sub>	60	40	63	37
EtSH	Et(SH) <sub>2</sub>	1	99	52	48
PrSH	Pr(SH) <sub>2</sub>	2	98	58	42

der thermodynamisch stabileren der 1,2-Ethandithiol- und 1,3-Propandithiol-Chlorvinylarsindichlorid-Derivate sollten 1,2-Ethandithiol bzw. 1,3-Propandithiol als Derivatisierungsreagenzien eingesetzt werden.

### 3 Literatur

- [1] HAAS, R.; SCHMIDT, T.C. (1997): Chemische Reaktionen von Phenylarsinverbindungen. 3. Reaktion von Phenyl-Arsen-Verbindungen mit Dithiolen. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 9, 183-184
- [2] HAAS, R. (1998): Determination of Chemical Warfare Agents. Gas Chromatographic analysis of Ethylarsine dichloride by derivatization with dithiols (3rd Communication). ESPR – Environ. Sci. & Poll. Res. in print
- [3] HAAS, R. (1997): Chemische Reaktionen von Phenylarsinverbindungen. 2. Reaktion von Diphenylarsinverbindungen mit Dithiolen. UWSF Z. Umweltchem. Ökotox. 9, 123-124
- [4] 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: 28.11.1997  
Akzeptiert am: 18.02.1998