

Οὕτω ἐφθάσαμεν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι διὰ τῆς εἰσαγωγῆς ὠρισμένων «Κλειδατόμων» ἐν τῷ μορίῳ, εἰς ὠρισμένην αὐτοῦ θέσιν ἐν τῷ χώρῳ, προσδίδεται εἰς τὸ μόριον τοῦτο μία ὠρισμένη δηλητηριώδης ἐνέργεια, ὅταν μάλιστα τὸ εἰσαγόμενον «Κλειδάτομον» εὐρίσκεται μακρὰν τῆς σφαίρας ἐπιρροῆς ἄλλων γειτονικῶν «Κλειδατόμων».

Ἐξητάσθησαν τὸ Βενζυλοχλωρίδιον καὶ Ξυλοβρωμίδιον ἅτινα εὐρέθη ὅτι ὑπερβάλλουσι πολὺ εἰς δηλητηριώδη ἐνέργειαν ἐκεῖνα εἰς τὰ ὅποια τὰ ἀλογόνα ἔχουν εἰσάχθῃ ἀπ' εὐθείας εἰς τὸν δακτύλιον καὶ ὅχι εἰς τὴν ἀλειφατικὴν ἄλυσον ὅπως εἰς τὰ πρῶτα συμβαίνει.

L I T E R A T U R

1. SARTORI MARIO, Die Chemie der Kampfstoffe, 1935.
2. VLASSOPOULOS VL., Mitteilungen 1. 2. und 3. Sitzungen der Akademie zu Athen, Januar 1935, März 1935 und April 1935.
3. VLASSOPOULOS VL., Über die sterische Hinderung bei Reaktionen von Aminosäuren und Polypeptiden, 1931.
- » » Neue Wege zur Erklärung des Wirkungsmechanismus der Fermente, 1932.
4. SARTORI MARIO, Die Chemie der Kampfstoffe, 1935.
- STOLZENBERG HUGO, Darstellungsvorschriften für Ultragifte, 1930.
5. FLURY-ZERNIK, Schädliche Gase, 1931.
- OPPENHEIMER-PINCUSSEN, *Tabulae Periodicae*, 3, 1933.
- OSWALD A., Chemische Konstitution und Pharmakologische Wirkung, 1924.
- FRANKEL S., Die Arzneimittel-Synthese, 1927.
- BREZINA E., Die gewerblichen Vergiftungen und ihre Bekämpfung, 1932.

ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑ ΠΟΛΕΜΟΥ.— Neue Richtlinien über die Herstellung von neuen Kampfstoffen*, 5. Mitteilung, von Vlassios Vlassopoulos. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Σπ. Δοντᾶ.**

Das Forschen zur Herstellung neuer Kampfstoffe ist sowohl vom wissenschaftlichen, wie auch vom militärischen Standpunkt von grossem Interesse, wird jedoch erschwert durch die ängstliche Geheimhaltung aller Staaten.

Um neue Kampfstoffe herzustellen, können wir durch die Einführung von Schlüsselatomen bestimmter Natur, an bestimmter Stelle eines chemischen Moleküls von bestimmtem Bau, beliebig den Electrochemismus des Moleküls beeinflussen und dadurch eine bestimmte schädliche Wirkung hervorrufen.

* ΒΛΑΣΣΙΟΥ ΒΛΑΣΣΟΠΟΥΛΟΥ.—Νέαι κατευθυντήριαι γραμμαὶ πρὸς παρασκευὴν νέων χημικῶν πολεμικῶν οὐσιῶν.

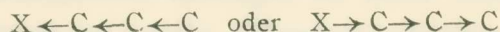
** In folgender Arbeit wollen wir uns weiter mit der Herstellung von neuen Kampfstoffen, sowie mit der Herstellung deren Entgiftungsmitteln beschäftigen.

Die Schlüsselatome eines Kampfstoffmoleküls besitzen die Fähigkeit in den Ionzustand überzugehen und das geschieht am besten, wenn keine sterische Hinderung stattfindet, nämlich, wenn das Schlüsselatom am Ende einer Kette sitzt und keine anderen gleichnamigen nachbarlichen Schlüsselatome vorhanden sind. Mitteilung 4 z. B. gibt mittels der Elektronentheorie der Valenz bei den Verbindungen, wie Benzylchlorid und Chlorbenzol Aufschluss. Ferner muss das Zentralatom des Kampfstoffmoleküls, wie z. B. bei Arsen- und Antimonverbindungen nicht alle Valenzen gesättigt haben. Bekanntlich ist das dreiwertige Arsen und Antimon giftiger als das fünfwertige.

Schliesslich muss das Zentralatom nach der Einführung von Schlüsselatomen bestimmte elektrische Ladungen besitzen. Das Zentralatom Schwefel, Selen, Sauerstoff usw., muss eine positive Ladung nach der Einführung des Schlüsselatoms haben, damit die schädliche Wirkung besser hervortritt.

Zur näheren Erklärung erscheint es notwendig, einiges über die Lapworthsche Theorie zu erörtern¹.

Nach der Lapworthschen Theorie bewirkt die Einführung eines Substituenten-Schlüsselatom genannt-(negativ oder positiv) in eine organische Verbindung eine Verschiebung der benachbarten Valenzelektronen weg vom positiven bzw. hin zum negativen Atom und das Auftreten eines abwechselnden Effektes, welcher auf der Hypothese beruht, dass die Atome entweder das Bestreben zur stabilen Oktettbildung haben, wobei sie überwiegend negativen Charakter bekommen, oder beim nicht stabilen Oktett die Neigung zu weiterem Zerfall haben, wobei die Atome positiv werden. Diesen Vorgang, der sich durch die Kette fortpflanzt und mit der Entfernung von Substituenten abnimmt, bezeichnet man als «induktiven» Effekt:

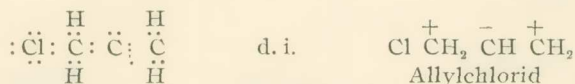


Der Substituent wirkt ausserdem mittels seines elektrischen Feldes «direkt» durch den Raum auf andere Molekülteile. Diesen Effekt bezeichnen wir als «direkten Effekt» (D). Nach Ingeld kann auch ein «tautomerer Effekt» hervorgerufen werden (T).

Der erste, der diese Vorstellungen über die Art der induzierten, alternierenden Polaritäten entwickelt hat, ist Vorländer, der annimmt, dass durch die Einführung einer polaren Gruppe ein festes Moment im Molekül induziert wird, während nach Lapworth und Robinson ein solches erst bei den

während der Reaktion auftretenden aktivierten Zuständen auftritt. Nach den letzteren Autoren tritt also in den Molekülen der organischen Verbindungen nur eine geringe Polarisierung auf, die erst dann eine schärfer ausgeprägte Form annimmt, wenn ein an der Reaktion teilnehmendes Molekül im aktivierten Zustand ist. Man nimmt noch die Existenz eines «Orthoeffektes» (O) für die aromatische Reihe an, dessen Natur bisher kaum bekannt ist. Der direkte Effekt nimmt viel langsamer als der induktive mit der Entfernung des Schlüsselatoms ab. Die Abgabe und die Aufnahme der Elektronen wird nicht vollständig, wie bei der Ionenbindung, sondern nur teilweise stattfinden. Es handelt sich hier wohl um Atombindung, aber um deformierte, und zwar derart, dass die Bindungselektronen zwar beiden Kernen angehören, aber in verschiedenem Masse. Hier liegt eine Vorstufe zur Ionenbindung vor, allerdings eine sehr entfernte, denn die elektrostatischen Kräfte der Ionen sind von einer ganz anderen Grössenanordnung als die der innermolekularen Anziehung und Abstossung, mit der wir es hier zu tun haben.

Das Auftreten des induzierten abwechselnd polaren Effektes ist so zu verstehen: angenommen, dass von einem System $\text{:}\ddot{a}\text{:}\ddot{b}\text{:}\ddot{c}\text{:}\ddot{d}\text{:}$ das Oktett von a stabil geworden ist, dann wird es die beiden mit b verbindenden Elektronen an sich ziehen und negativ werden. b wird nun instabiler und kann den Rest seiner Elektronen nicht mehr festhalten, wodurch c ebenfalls leichter die zwei Bindungselektronen anziehen kann und negativ wird, b jedoch positiv. Da das Oktett von c nun stabilisiert ist, wird d nun jetzt instabiler, also positiv. Bei Allylchlorid z. B. ist das Chloratom stark negativ, und das Bild wird so aussehen:



Sind in einer Verbindung mehrere Schlüsselatome vorhanden, so können die verschiedenen Polaritäten übereinstimmen-homogene-oder einander entgegenwirken-heterogene Polarität-bei welcher letzterer die Polarität des ganzen Moleküls durch dasjenige Schlüsselatom bestimmt wird, durch welches bei der Reaktion die primär auftretende Additionsverbindung entsteht.

Wenn das Schwefelatom nach der Einführung von Schlüsselatomen einer Verbindung positiv geladen ist, dann besitzt dieselbe in den meisten Fällen eine Giftwirkung.

Die folgende Tabelle ist von der bemerkenswerten Arbeit von Hackmann: Chemisch Weekblad, Juni 1934, S. 366, Amsterdam, entnommen worden.

No.	Formeln	Kp.	Smp.	Physiologische Wirkung.
I.	$\begin{array}{c} + \\ \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{S} \\ \\ + \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	156-156.5°	—	ohne Wirkung
II.	$\begin{array}{c} - \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ + \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	217°	12.8°	Blasen erzeugend
III.	$\begin{array}{c} + \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ - \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	162°/43 mm	—	ohne Wirkung
IV.	$\begin{array}{c} - \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ + \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$			
V.	$\begin{array}{c} + \\ \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{S} \\ \\ + \\ \text{CH}_3 \end{array}$			Sicher ohne Wirkung
VI.	$\begin{array}{c} - \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ + \\ \text{CH}_3 \end{array}$	44°/28 mm	—	Blasen erzeugend (ein wenig schwächer als Senfgas)
VII.	$\begin{array}{c} + \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ - \\ \text{CH}_3 \end{array}$	71.2°/29 mm		ohne Wirkung
VIII.	$\begin{array}{c} - \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ + \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	156-157°		Blasen erzeugend (schwächer als Senfgas)
IX.	$\begin{array}{c} - \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ + \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	245°		Blasen erzeugend (schwächer als Senfgas)
X.	$\begin{array}{c} + \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{S} \\ \\ - \\ \text{CH}_2\text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	128°/5 mm		Blasen erzeugend (ca. 1/10 d. Stärke des Senfgases)

No.	Formeln	Kp.	Smp.	Physiologische Wirkung.
XI.	$ \begin{array}{c} \begin{array}{c} + \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} + \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{Cl} \end{array} \\ \begin{array}{c} \diagup \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{HC} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \parallel \\ \text{CH} \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \end{array} \end{array} $	135° 5 mm		ohne Wirkung
XII.	$ \begin{array}{c} + \\ \text{HSCH}_2 \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} + \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{Cl} \end{array} $	125-126°		Blasen erzeugend
XIII.	$ \begin{array}{c} + \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} + \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{Cl} \end{array} \\ \begin{array}{c} + \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} + \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{Cl} \end{array} $	155° 30 mm		Blasen erzeugend
XIV.	$ \begin{array}{c} + \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} + \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{Cl} \end{array} \\ \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \end{array} \\ \begin{array}{c} + \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} + \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{Cl} \end{array} $		79°	—
XV.	$ \begin{array}{c} + \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} + \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{Cl} \end{array} \\ \begin{array}{c} \diagup \\ (\text{CH}_2)_2 \\ \diagdown \end{array} \\ \begin{array}{c} + \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} + \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{Cl} \end{array} $		64°	Blasen erzeugend (schwächer als Senfgas) Conjunctivitis. Nesselwirkung
XVI.	$ \begin{array}{c} + \\ \text{CHCl} \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{CH}_3 \end{array} \\ \begin{array}{c} \diagup \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CHCl} \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{CH}_3 \end{array} $	56-57°/16 mm		ohne Wirkung
XVII.	$ \begin{array}{c} + \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{Cl} \end{array} \\ \begin{array}{c} \diagup \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} + \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{Cl} \end{array} $	105-106°		Blasen erzeugend
XVIII.	$ \begin{array}{c} + \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{Cl} \end{array} \\ \begin{array}{c} \diagup \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} \begin{array}{c} + \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{Cl} \end{array} $	121-122°/11 mm		ohne Wirkung
XIX.	$ \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} $	85-86°		Stinkstoff, ohne Wirkung
XX.	$ \begin{array}{c} + \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} + \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} - \\ \text{Cl} \end{array} \\ \begin{array}{c} \diagup \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} + \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} $	67.5-69°		ohne Wirkung

No.	Formeln	Kp.	Smp.	Physiologische Wirkung.
XXI.	$\begin{array}{c} \text{---} \text{---} + \\ \quad \\ \text{+} \text{S} \text{---} \text{CHClCH}_3 \\ \quad \\ \text{---} \text{---} + \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	36°/15 mm		ohne Wirkung
XXII.	$\begin{array}{c} \text{---} \text{---} + \text{---} \\ \quad \\ \text{+} \text{S} \text{---} \text{CH}=\text{CHCl} \\ \quad \\ \text{---} \text{---} + \text{---} \\ \text{CH}=\text{CHCl} \end{array}$	65-75°/14 mm		Schmutziges, riechende Oel
XXIII.	$\begin{array}{c} \text{---} \text{---} + \text{---} \\ \quad \\ \text{+} \text{S} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \quad \\ \text{---} \text{---} + \text{---} \\ \text{CH}_2\text{CHOH} \end{array}$	152-154°		Blasen erzeugend (schwächer als Senfgas)
XXIV.	$\begin{array}{c} \text{---} \text{---} + \text{---} \\ \quad \\ \text{+} \text{S} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \quad \\ \text{---} \text{---} + \text{---} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \end{array}$	155°/15 mm		Blasen erzeugend (ca. 1/10 d. Stärke des Senfgases)
XXV.	$\begin{array}{c} \text{---} \text{---} + \text{---} \\ \quad \\ \text{+} \text{S} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \quad \\ \text{---} \text{---} + \text{---} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \end{array}$		25°	Sicher ist eine Wirkung vorhanden
XXVI.	$\begin{array}{c} \text{---} \text{---} + \text{---} \\ \quad \\ \text{+} \text{S} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \quad \\ \text{---} \text{---} + \text{---} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH} \end{array}$	120-127° 20 mm		Sicher ist eine Wirkung vorhanden
XXVII.	$\begin{array}{c} \text{---} \text{---} + \text{---} \\ \quad \\ \text{+} \text{S} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCN} \\ \quad \\ \text{---} \text{---} + \text{---} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCN} \end{array}$		35°	Sicher ist eine Wirkung vorhanden
XXVIII.	$\begin{array}{c} \text{---} \text{---} + \text{---} \\ \quad \\ \text{O}=\text{S} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \quad \\ \text{---} \text{---} + \text{---} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$		109.5°	ohne Wirkung
XXIX.	$\begin{array}{c} \text{---} \text{---} + \text{---} \\ \quad \\ \text{O}=\text{S} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \quad \\ \text{---} \text{---} + \text{---} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$		56°	Blasen erzeugend (schwächer als Senfgas)
XXX.	$\begin{array}{c} \text{---} \text{---} + \text{---} \\ \quad \\ \text{O}=\text{S} \text{---} \text{CH}=\text{CHCl} \\ \quad \\ \text{---} \text{---} + \text{---} \\ \text{CH}=\text{CHCl} \end{array}$	62°		stark Tränen erzeugend
XXXI.	$\begin{array}{c} \text{---} \text{---} + \text{---} \\ \quad \\ \text{O}=\text{S} \text{---} \text{CH}=\text{CHCl} \\ \quad \\ \text{---} \text{---} + \text{---} \\ \text{CH}=\text{CHCl} \end{array}$	60-63°		stark Tränen erzeugend

No.	Formeln	Kp.	Smp.	Physiologische Wirkung.
XXXII.	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \parallel \\ \text{O}^+ \text{S} \\ \parallel \\ \text{O}^- \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2^+ \text{CH}_2^- \text{Cl}^- \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2(\text{p}^-) \end{array}$		128°	Blasen erzeugend, reizend
XXXIII.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2^+ \text{CH}_2^- \text{Cl}^- \\ \text{Se}^+ \\ \text{CH}_2^- \text{CH}_2^+ \text{Cl}^- \end{array}$		23-25°	Blasen erzeugend (ebenso wie Senfgas)
XXXIV.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2^+ \text{CH}_2^- \text{Cl}^- \\ \text{O}^+ \\ \text{CH}_2^- \text{CH}_2^+ \text{Cl}^- \end{array}$	177-178°		ohne Wirkung

Die Verbindungen, welche zweiwertiges und sechswertiges Schwefelatom enthalten, haben eine Wirkung. Verbindungen, die vierwertiges Schwefel enthalten, sind wirkungslos (XXVIII), während, wenn die Verbindung ungesättigt ist, dann in den meisten Fällen* Wirkung vorhanden ist (XXX).

Ebenfalls ist Giftwirkung vorhanden, wenn die Elektronen des Schwefelatoms von benachbarten Gruppen gleichmässig angezogen werden. Tritt dieser Fall aber nicht ein wie bei XX, so bleibt sie wirkungslos.

Auch müssen die Schlüsselatome am Ende der Kette sein, ohne Einfluss von anderen benachbarten Schlüsselatomen. Die Verbindung (XVIII) bleibt wirkungslos; denn die Atome sind unter Einfluss von benachbarten Schlüsselatomen. Ebenso bei Verbindung XXI, da das Chloratom nicht am Ende der Kette ist, besitzt diese keine Wirkung.

Die Verbindungen



obgleich sie ähnliche Konstitution wie S (CH₂CH₂Cl) haben, besitzen keine Giftwirkung; denn in der Kohlenstoffkette ist noch das Schlüsselatom (O) eingeführt, welches störend (Sterische Hinderung) die Wirkung des Halogenatoms beeinflusst. Die Einführung der CH₃-Gruppe der Verbindung XVII hat nicht so grosse störende Wirkung wie bei der Verbin-

* Vgl. aber Verbindung (XXII). Die Erklärung wird in der folgenden Arbeit abgegeben werden.

dung XVIII, wo mehrere CH_3 -Gruppen eingeführt sind. Durch Einführung von geeigneten Schlüsselatomen, wie z. B. NO_2 -Gruppe, an bestimmter Stelle eines Moleküls, steigt dessen Wirkung. (Verbindung XXXII).

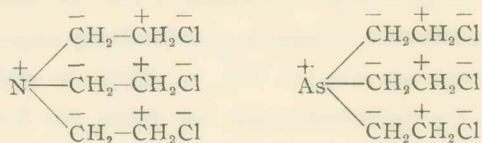
Dass die Wirkung bei folgenden Substanzen



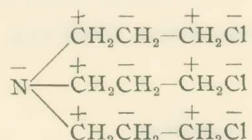
weniger wirksam ist als bei Yperit, kommt daher, dass die Elektronen des S-Atoms ungleichmässiger von den Schlüsselatomen angezogen werden als dies bei Yperit der Fall ist.

Versuche sind im Gange neue Kampfstoffe herzustellen durch Halogenierung verschiedener Amine (organische Radikale des Ammoniaks) und sogar der primären, sekundären, tertiären, quartären Ammoniumverbindungen, die letzten, die sich vom fünfwertigen Stickstoffatom ableiten, sowie deren Entgiftungsmittel.

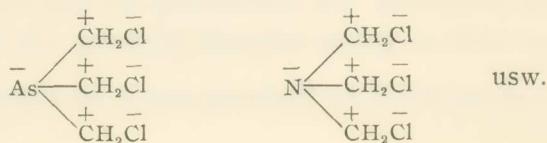
Wir sind der Ansicht, dass diese symmetrisch gebauten Verbindungen



ähnliche Wirkung des Yperitmoleküls haben. Wird aber noch eine CH_2 -Gruppe eingeschaltet, nämlich



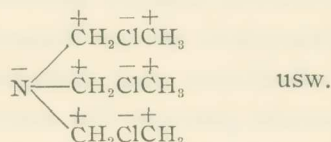
wonach das Stickstoff-oder das Arsenatom bei entsprechenden Verbindungen nach der Einführung von Chloratomen negativ geladen, sicher ohne Wirkung bleibt. Auch diese Verbindungen werden wirkungslos bleiben, da auch hier Stickstoff und Arsen negativ geladen werden, nach der Einführung der Chloratome.



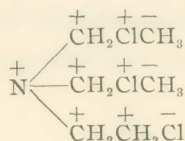
Von grossem Interesse also ist bei verschiedenen Verbindungen, deren Kette gerade und ungerade Kohlenstoffatome hat, zu untersuchen, wie nach Einführung von Halogenatomen an bestimmter Stelle des Moleküls die Giftwirkung ausfällt. Von Interesse ist auch zu sehen, wie die Wirkung bei folgenden Verbindungen ausfällt.



Ebenfalls, wenn die Schlüsselatome nicht am Ende der Kette sind, werden solche hergestellte Verbindungen ohne Wirkung bleiben.



Desgleichen, wenn die Elektronen des Stickstoffes, Arsen, usw. nicht gleichmässig von benachbarten Gruppen angezogen werden.



Der Verbindung können wir fast immer Wirkung verleihen, wenn ungesättigte Alkyle vorhanden sind. Untersuchungen sind im Gange oben angegebene Verbindungen herzustellen. Schliesslich ist unternommen, Arsenhaltige und andere Verbindungen in den Benzolkern einzuführen und andere solche Kombinationen zu machen.

Um auch Entgiftungsmittel von Kampfstoffen herstellen zu können, gehen wir auf der gleichen Grundlinie wie bei der Herstellung von neuen Kampfstoffen vor. Von diesem Standpunkte ausgehend, prüften wir verschiedene Verbindungen auf ihre Giftwirkung.

I. *Chlorpikrin*.

Experimenteller Teil⁴.

DARSTELLUNG VON CHLORPIKRIN

Durch Chlorierung des pikrinsauren Natriums.

a) Darstellung von pikrinsaurem Natrium.

In einer Porzellanschale werden 10 gr NaOH in 250 ccm H₂O gelöst und nach gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade 50 gr. Pikrinsäure

zugegeben. Das Reaktionsprodukt (pikrinsaures Natrium) lässt man auf dem Wasserbade langsam erkalten.

b) Darstellung von Chlorpikrin.

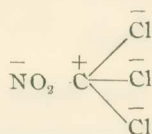
In einem Rundkolben von 5 Liter Inhalt werden 550 gr. Chlorkalk zu einem Brei angerührt und dazu das, wie oben hergestellte, pikrinsaure Natrium gegeben. Der Kolben wird dann mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen. Die eine Durchbohrung trägt ein Einleitungsrohr für Wasserdampf, die zweite ein Verbindungsstück zum Kühler.

Das im Kolben befindliche Gemisch unterwirft man der Wasserdampfdestillation, wobei das Chlorpikrin mit den Wasserdämpfen abdestilliert wird.

Die im Destillat befindlichen zwei Schichten werden dann in einem Scheidetrichter von einander getrennt. Die untere, schwerere, das Chlorpikrin enthaltende Schicht wird mit Chlorcalcium getrocknet und im Dunkeln aufbewahrt.

Ausbeute 70 gr. Chlorpikrin ungefähr 70% der Theorie.

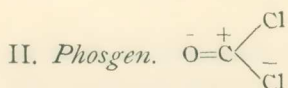
Die Giftwirkung des Chlorpikrinmoleküls beruht auf den angeführten Schlüsselatomen der Halogenatome und Nitrogruppe. Das Bild der Verbindung sieht wie folgt aus:



Die Schlüsselatome der Halogenatome und der Nitrogruppe haben die Neigung, die fehlenden Elektronen anzuziehen, so dass das Zentralkohlenstoffatom stark positiv wird und die Verbindung Dipolmoment besitzt. Die Schlüsselatome gehen sehr leicht in den Ionzustand über, wegen des asymmetrischen Baues des Chlorpikrinmoleküls. Das Chlorpikrinmolekül wird durch den in ihm vorhandenen Rest von Valenzen mit den Bestandteilen des Organismus verankert und durch die reaktionsfähige Gruppe, die mit den Bestandteilen des Organismus in Reaktion tritt, sich dann mit diesem verbindet.

AKUTE VERGIFTUNG

Maus. mg/l	Einwirkungsdauer		Wirkung	Sektion
	in	Minuten		
0,17	20	»	Ertragen	Ödem
0,50	20	»	Tod nach 7 Std.	»
0,80	20	»	Tod nach 6 Std.	»
1,05	15	»	Tod nach 3 Std.	»



Durch die Einführung der Chloratome wird das Molekül beeinflusst und nach der Elektronentheorie der Valenz wird das Bild wie oben angeführt aussehen. Die Schlüsselatome (Chlor-u. Sauerstoffatom) ziehen die fehlenden Elektronen an ihre Seite und dadurch wird C-Atom stark geladen.

Durch die Restvalenzen kann sich das Phosgenmolekül mit den Teilen des Organismus verankern und die reaktionsfähige Gruppe mit diesen Bestandteilen reagieren und mit ihnen in Verbindung treten.

AKUTE VERGIFTUNG

Maus. mg/l	Einwirkungsdauer		Wirkung	Sektion
	in	Minuten		
0,005	20	»	Tod in 8 Std.	Starke Schädigung der Lungenbläschen
0,01	20	»	Tod » 3 Std.	Ödem
0,05	30	»	Tod » 1 Std.	wie oben

Wir haben die Feststellung gemacht, dass bei erstickend wirkenden Stoffen, in den meisten Fällen, die Schlüsselatome gemeinsame Elektronenbahnen mit den Zentralatomen haben müssen.

ZUSAMMENFASSUNG ZU MITTEILUNG 5.

Um neue Kampfstoffe herzustellen, haben wir die Elektronentheorie der Valenz angewandt. Man kann durch die Einführung von Schlüsselatomen bestimmter Natur an bestimmter Stelle eines chemischen Moleküls von bestimmtem Bau beliebig den Elektronenchemismus des Moleküls beeinflussen und dadurch eine bestimmte schädliche Wirkung hervorrufen. Zu diesem Zweck untersuchten wir die Giftwirkung der Verbindungen von bekanntem chemischem Bau, wie z. B. Chlorpikrin und Phosgen. Die Resultate dieser Untersuchungen und die Beobachtungen der angeführten Beispiele haben ergeben, dass die Giftwirkung verschiedener Verbindungen vom Elektrochemismus ihres Moleküls abhängt und damit unsere Theorie bestätigt.

Untersuchungen sind im Gange für die Herstellung von halogenierten Aminen und Arsenen und anderen Verbindungen, sowie deren Entgiftungsmittel.

(Aus dem physiologischen Institut der Universität Athen.

Direktor Professor Sp. Dontas und aus der Gasmaskenfabrik «Ekap» in Griechenland).

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Διὰ τὴν παρασκευὴν νέων χημικῶν πολεμικῶν οὐσιῶν, ἐστηρίχθημεν εἰς τὸ διὰ τῆς εἰσαγωγῆς ὀρισμένων «κλειδατόμων» ἐν τινι μορίῳ γνωστῆς διατάξεως τῶν ἀτόμων του ἐν τῷ χώρῳ, δυνάμεθα κατὰ βούλησιν νὰ ἐπηρεάσωμεν τὸν ἠλεκτροχημισμόν αὐτοῦ καὶ διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ νὰ προκαλέσωμεν μίαν ὀρισμένην δηλητηριώδη ἐνέργειαν. Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν ἐξητάσαμεν τὴν δηλητηριώδη ἐνέργειαν οὐσιῶν γνωστῆς στερεοχημικῆς διατάξεως ὡς π.χ. χλωριοπικρίνης καὶ φωσγενίου. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν ἐξετάσεων τούτων ὡς καὶ αἱ παρατηρήσεις τῶν ἀνεφερθεῖσιν περιπτώσεων ἀπέδειξαν ὅτι ἡ δηλητηριώδης ἐνέργεια διαφόρων ἐνέσεων ἐξαριᾶται ἐκ τοῦ ἠλεκτροχημισμοῦ τοῦ μορίου αὐτῶν καὶ οὕτω ἐπεκύρωσαν τὴν θεωρίαν μας. Ἐπὶ τῆς ἰδίας κατευθυντηρίου γραμμῆς γίνονται ἔρευναι πρὸς ἐξεύρεσιν ἀντιδότων ἐναντίον τῶν δηλητηρίων.

LITERATUR

1. VLASSOPOULOS VL.: Über die sterische Hinderung bei Reaktionen von Aminosäuren und Polypeptiden. 1931.
2. HÄKMANN J.: Chemisch Weekblad, Juni 1934. S. 366 Amsterdam.
3. FLURY-ZERNIK: Schädliche Gase, 1931.
- OSWALD A.: Chemische Konstitution u. pharmakologische Wirkung 1924.
- VLASSOPOULOS V.: Vorgehende Mitteilung, Akademie zu Athen.
4. SARTORI MARIO: Die Chemie der Kampfstoffe 1935.
- STOLZENBERG H.: Darstellungsvorschriften für Ultragifte 1930.

ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑ ΠΟΛΕΜΟΥ. — Studien zur Frage des Adsorptionsvermögens der aktiven Kohle in Gas und Luftschutz*, von Vlassios Vlassopoulos. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Σπ. Δοντᾶ.

Bekanntlich besteht das Kampfstofffilter zur Entfernung von Gasen und Dämpfen aus 3 Schichten. Das Hochleistungsfilter E.K.A.P. besteht aus 3 Schichten.

1. Als Mundstück dient eine aus absorbierenden Reagenzien und bindenden Materialien hergestellte Masse. Sie nimmt saure Gase, insbesondere Blausäure auf.

2. Als Mittelschicht ist Aktivkohle (Adsorption).

3. Als äussere Schicht, die zum Zurückhalten von Kampfstoffnebeln dient, sind präparierte Daunen verwendet. Als 3^{te} Schicht wird von anderen Filtertypen, Filtrierpapier, Filz usw., statt Daunen verwandt⁴.

* ΒΛΑΣΣΙΟΥ ΒΛΑΣΣΟΠΟΥΛΟΥ. — Ἐρευναι ἐπὶ τῆς προσροφητικῆς ἰκανότητος τοῦ ἐνεργοῦ ἀνθρακὸς τοῦ χρησιμοποιουμένου ἐν τῇ ἀεραμύνῃ.