

In dieser Sonderbeilage werden wir in Zukunft Arbeiten zum Abdruck bringen, die auf einem speziellen Gebiet des Bevölkerungsschutzes wissenschaftliche Probleme eingehend und ausführlich behandeln

Stickstofflost

Von Dr. Dr. Heinz Dählmann, Bonn

I. Teil

Vorbemerkung

Unter den chemischen Verbindungen, die für den Einsatz im chemischen Krieg, also als chemische Kampfstoffe, vor rund zwei Jahrzehnten als geeignet erschienen, nahmen die sogenannten Geländekampfstoffe eine Sonderstellung ein. Unter Geländekampfstoffen wurden solche Giftstoffe verstanden, die neben einer bestimmten Seßhaftigkeit an ihrem Einsatzort besonders dadurch nachhaltig wirken, daß sie neben ihren Eigenschaften als Atemgifte ausgesprochene Hautgiftwirkungen ausüben. Aus dem ersten Weltkriege und dem italienisch-abessinischen Kriege bekannt, weitestgehend untersucht und in vielen Einzelheiten beschrieben wurde vor allen Dingen

Lost (Yperite, Senfgas, chemische Bezeichnung: Dichlordiäthylsulfid);

aber auch

Lewisit (Chlorvinylarsindichlorid)

ist durch viele Veröffentlichungen in seinen physikalischen, chemischen, toxischen und pathologischen Eigenschaften recht umfassend bekannt geworden. Besonders bei dem dritten Geländekampfstofftyp, dem

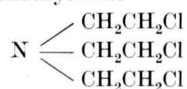
Stickstofflost (Trichlortriäthylamin)

mag es sich aber auch heute noch verlohnen, früheren Veröffentlichungen und Aufzeichnungen nachzugehen und die im zivilen Luftschutz interessierenden Eigenschaften dieses in mancher Beziehung besonderen Hautgiftes zu umreißen.

I. Einführung und Reindarstellung des Laboratoriumspräparates

Einführung

$\beta\beta\beta'$ -Trichlortriäthylamin



ist ein tertiäres Amin, das zufolge seiner dem $\beta\beta$ -Dichlordiäthylsulfid (Lost) entsprechenden Konstitution und physiologischen Wirkung auch Stickstofflost genannt wird. Die Verbindung wurde zuerst von McCombie und Purdie und von Ward aus Triäthanolamin und Thionylchlorid in Chloroformlösung und Umsetzung des dadurch erhaltenen Trichlortriäthylaminhydrochlorids mit Alkalilauge oder Natriumcarbonat dargestellt. Ein anderes Verfahren nach Ward geht vom Triäthanolaminhydrochlorid aus, das in benzolischer Lösung mit Thionylchlorid oder in Chloroform mit Phosphorpentachlorid behandelt Trichlortriäthylaminhydrochlorid ergibt. Mason und Gasch stellten mittels Phosphorpentachlorid übrigens auch das Hydrochlorid des Triäthanolamins her. Die zuerst genannten Autoren sowie einerseits Alphen und andererseits Mohler und Hämmerle beschrieben verschiedene Eigenschaften des Trichlortriäthylamins bzw. seines Hydrochlorids, während Vlassopoulos die Base in die theoretische Betrachtung der Grundlagen des Chemismus neuartiger Kampfstoffe einbezog. Predtentschinski untersuchte die pathologische Wirkung

des Trichlortriäthylamins. Es wurde letztlich klar, daß der wirksame Einsatz des Trichlortriäthylamins im chemischen Krieg zum mindesten für möglich gehalten werden konnte, und es war daher berechtigt, das Trichlortriäthylamin als chemischen Kampfstoff (Geländekampfstoff) zu bezeichnen.

Darstellungsverfahren des reinen Laboratoriumspräparates

Trichlortriäthylamin wird nach McCombie und Purdie wie folgt hergestellt: 100 g durch Destillation bei 1—2 mm Quecksilberdruck gereinigtes Triäthanolamin werden in 150 cm³ trockenem Chloroform gelöst und in einen Kolben mit Rückflußkühler gebracht. Dann wird unter Kühlung und kräftigem Umschütteln eine Mischung von 270 g Thionylchlorid und 150 cm³ Chloroform langsam hinzugegeben und darauf das ganze Gemisch im Kolben fünf Stunden lang unter Rückflußkühlung auf siedendem Wasserbade erhitzt, bis keine Chlorwasserstoffsäure mehr entweicht. Nach Abkühlung wird das ausgeschiedene Salz abfiltriert oder besser abgesaugt, mit Chloroform ausgewaschen, dann in Wasser zu einer konzentrierten Lösung gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge 30% iger Natronlauge versetzt. Nach Trennung von der wäßrigen Phase wird die erhaltene Base nach McCombie und Purdie bei 15 mm Quecksilberdruck im Vakuum destilliert. Zur Erlangung eines reineren Produktes ist es jedoch besser, bei höherem Vakuum (1—3 mm Hg) zu destillieren. $K_{p_3} = 103\text{—}105^\circ$.

Unter Berücksichtigung der Angaben von Mason und Gasch wird Trichlortriäthylamin nach Ward auch in folgender Weise hergestellt: 46 g Triäthanolaminhydrochlorid in 75 cm³ reinem Benzol werden mit 119 g Thionylchlorid nach und nach versetzt und das Gemisch entweder drei Stunden lang auf 55° erhitzt oder über 12 Stunden bei 30° sich selbst überlassen. Alsdann werden die flüchtigen Anteile abdestilliert und zur Zersetzung des überschüssigen Thionylchlorides etwas Alkohol zugesetzt; dieser wird durch Erwärmen entfernt und der kristalline farblose Rückstand mittels Ätznatron oder auch mit Natriumbicarbonat wie bei der Methode nach McCombie und Purdie zur freien Base umgesetzt.

Nach Ward kann Triäthanolaminhydrochlorid (37 g) auch mit der theoretischen Menge von Phosphorpentachlorid (62,5 g) in Chloroformlösung umgesetzt werden. Das Gemisch wird etliche Stunden auf dem Dampfbad erhitzt, dann werden die flüchtigen Anteile abdestilliert und der Rückstand, in Wasser gelöst, mit Calciumhydroxyd zur Fällung der Phosphorsäure versetzt. Das ausgefallene Calciumphosphat wird abfiltriert und mit Chloroform ausgewaschen. Auch die wäßrige Phase wird mit Chloroform behandelt. Die vereinigten Chloroformauszüge werden mit einem Überschuß von Salzsäure versetzt und das Chloroform auf dem Wasserbade abgedampft. Das zurückbleibende Trichlortriäthylaminhydrochlorid wird dann aus Aceton umkristallisiert und wie oben mit Natronlauge um-

gesetzt. Dieses Verfahren ist nicht so elegant wie die zuerst beschriebenen Methoden.

Reines Trichlortriäthylamin ($Kp_3 = 103\text{--}105^\circ$) wird aus mehrfach mit Alkohol umkristallisiertem — zuvor mit Chloroform ausgewaschenem — Trichlortriäthylaminhydrochlorid und Umsetzung der konzentrierten wäßrigen Hydrochloridlösung mit der berechneten Menge Natronlauge oder besser noch Natriumcarbonat erhalten. Das von der Lauge abgetrennte Öl wird mit Natriumsulfat getrocknet, dann mit Äther aufgenommen und der Äther bei Zimmertemperatur im Hochvakuum bei 1 mm Quecksilberdruck abgesaugt. Das so vorgereinigte Produkt wird alsdann bei 1 mm Quecksilberdruck, also wiederum im Hochvakuum, destilliert. An Stelle der üblichen Kapillare werden Siedesteinchen in den Kolben der Vakuumapparatur gebracht, da das Destillat sonst leicht kristalline und auch flockige Bestandteile abscheidet und sich das Destillat innerhalb weniger Stunden oder Tage gelb färbt. Rath bezeichnete allerdings das bei 20 mm Quecksilberdruck von Äther und Feuchtigkeit befreite Trichlortriäthylamin bereits als rein.

Die Aufbereitung technischen Trichlortriäthylamins kann wie folgt vorgenommen werden:

Technisches Trichlortriäthylamin wird notfalls durch Glaswolle filtriert und mit etwas mehr als der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure versetzt; das ausgeschiedene Hydrochlorid wird durch einen Glasfiliertiegel abgesaugt und mit wenig Chloroform ausgewaschen, dann aus Alkohol umkristallisiert. Zur Entfärbung wird das Hydrochlorid nochmals in Alkohol gelöst und die Lösung mit einer Messerspitze reiner Tierkohle versetzt; nach dem Filtrieren wird die Umkristallisation zu Ende geführt. Das Kristallisat wird mit wenig Äther ausgewaschen und im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet.

100 g des Hydrochlorids werden in wenig Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Natronlauge versetzt und das ausgeschiedene Öl von der wäßrigen Phase getrennt. Das Öl (Trichlortriäthylamin) wird in etwa der gleichen Menge Äther gelöst und der Ätherextrakt kurz mit destilliertem Wasser gewaschen. Nach Abtrennung vom Wasser wird der Extrakt mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Aus dem Filtrat wird der Äther, wie gesagt, im Hochvakuum abgedampft und das zurückbleibende Trichlortriäthylamin dann zweimal im Vakuum bei 0,5—1 mm Quecksilberdruck destilliert. Spuren von Feuchtigkeit und höhere Temperaturen verursachen die Zersetzung des Trichlortriäthylamins. Das reine Präparat ist in einer evakuierten, zugeschmolzenen Glasröhre aufzubewahren.

Eine Zersetzung des Trichlortriäthylamins kommt zunächst nicht zustande, wenn der Ätherextrakt des Trichlortriäthylamins mit Natriumsulfat getrocknet und bei niederen Temperaturen im Vakuum behandelt wird, so daß das Lösungsmittel, der Äther, langsam verdampft. Spuren von Äther und auch Spuren von Isomeren oder bei der Darstellung gebildeter Aminoderivate können jedoch trotz dieser Behandlung in der freien Base noch vorhanden und Ursache einer Zersetzung, besonders bei höheren Temperaturen, sein, wenn sich das erhaltene Produkt, bei Normaltemperaturen aufbewahrt, auch wochenlang nicht zu zersetzen scheint.

Nach Rath spielt die Temperatur bei der Darstellung des Trichlortriäthylaminhydrochlorids aus Triäthanolamin und Thionylchlorid eine entscheidende Rolle für die Ausbeute: 92,8 g trockenes Triäthanolaminhydrochlorid wird in einem mit Rührer (Quecksilberschluß) ausgerüsteten und mit einem Thermometer versehenen Jenaer Kolben eingebracht und mit Chloroform bis zum Entstehen eines dickflüssigen Breies versetzt. Unter Rühren werden tropfenweise Thionyl-

chlorid und notfalls später noch etwas Chloroform zugegeben, wobei stets auf eine gleichmäßige Verteilung geachtet werden soll. Die Temperatur soll das Reaktionsoptimum von $20\text{--}30^\circ$ nicht wesentlich überschreiten. Nach Zugabe von insgesamt 133,8 g Thionylchlorid wird bis zur Beendigung der Gasentwicklung weitergerührt. Schließlich wird die Temperatur jedesmal etwas erhöht, wenn die Gasentwicklung nachläßt, bis diese bei 54° ganz aufhört, was insgesamt etliche Stunden dauert. Nach dreifachem Umkristallisieren aus Aceton unter Verwendung von etwas Aktivkohle bei der dritten Kristallisation soll die Ausbeute 77% der Theorie betragen.

II. Physikalische Eigenschaften

Reines Trichlortriäthylamin ist eine farblose, fast geruchlose ölige Flüssigkeit, die sich beim Stehen allmählich gelb färbt. Das technische Produkt ist mehr oder weniger gelblichbraun gefärbt, es riecht schwach aromatisch und geranienähnlich, ohne daß es mit dem bekannten durchdringenden Geruch des Lewisits irgendwie zu verwechseln wäre. Im Gelände ist das technische Produkt, außer an heißen Sommertagen, geruchlich kaum wahrzunehmen. Das Molekulargewicht des Trichlortriäthylamins beträgt 204,5.

Das spezifische Gewicht des Trichlortriäthylamins bei 20° wurde zu

$$D_{20} = 1,2348$$

bestimmt. Die Dichte des technischen Produktes liegt um 1,24.

Die Kochpunkte bei vermindertem Druck sind:

mm Hg	Kp	Bemerkung
3	$103\text{--}105^\circ$	
10	$124\text{--}125^\circ$	
15	132°	
722	219° (korr.)	Zersetzung

Das reine Trichlortriäthylamin wird bereits unter 0° flüssig, Schmelzpunkt:

$$Fp = -4^\circ.$$

Das technische Produkt zeigt meist nur eine geringe Gefrierpunktserniedrigung.

Der Dampfdruck des Trichlortriäthylamins ist außerordentlich niedrig, er beträgt bei 20° weniger als 0,007 mm Hg, und dementsprechend liegt die Sättigungskonzentration des Trichlortriäthylamins in Luft bei 20° um 70 mg/m^3 . Trichlortriäthylamin ist also bedeutend weniger flüchtig als Dichlordiäthylsulfid und sogar nur „halb so flüchtig“ wie Brombenzylcyanid.

Die Berechnung der Dampfdruckkurve des Trichlortriäthylamins gestaltet sich deswegen nicht ganz einfach, weil die Reindarstellung des chemischen Kampfstoffes einigermaßen schwierig ist und das reine, sich nicht verfärbende Produkt selbst unter vermindertem Druck bei Temperaturen unter 100° teilweise zersetzt wird. Eine aus den entsprechenden nicht ganz sicheren Siedepunktsdaten gewonnene Dampfdruckregel stellt daher eine Näherungsformel dar, und aus dem gleichen Grunde sind aus den Siedepunkten abgeleitete Kurven der Sättigungskonzentration und der Seßhaftigkeit des Trichlortriäthylamins nur approximativ zu bewerten. Daß eine Zersetzung bereits bei Temperaturen oberhalb von 50° zustande kommt, geht aus der innerhalb von 24—48 Stunden eintretenden Verfärbung mit teilweiser Ausscheidung ebenso hervor wie aus der Veränderung der Siedepunkte bei nochmaligem Sieden des Destillates unter vermindertem Druck. Der Dampfdruckregel dürfen daher die Kochpunkte solcher doppelt destillierten Präparate nicht zugrunde gelegt werden, die wahrscheinlichsten Werte werden vielmehr von solchen Trichlortriäthylaminprodukten ge-

wonnen, die aus reinstem Hydrochlorid durch Neutralisation gewonnen wurden und die einer Reinigung mit oder ohne Ätherextraktion und nach Trocknung mit Natriumsulfat im Vakuum (zur Entfernung der letzten Spuren des Äthers wie auch der Feuchtigkeit) bei Zimmertemperatur unterworfen wurden. — Die Messung des niedrigen Dampfdruckes des Trichlortriäthylamins gestaltet sich nicht ganz einfach, Versuche hierüber sind bislang nicht bekannt geworden. Die experimentelle Untersuchung der Sättigungskonzentration, z. B. mittels der Überführungsmethode, ist wegen der geringen Flüchtigkeit übrigens auch nicht leicht durchzuführen, zum mindesten macht sie apparative Schwierigkeiten.

Während die Dampfdruck- und Flüchtigkeitszahlen (Sättigungskonzentration) mancherlei praktische Bedeutung haben, sind errechnete Daten der Seßhaftigkeit lediglich zum Vergleich mit den Verhältnissen anderer chemischer Kampfstoffe zu gebrauchen. Beim Einsatz im Gelände ist die tatsächliche Seßhaftigkeit von so vielen Faktoren der Bodengestaltung wie auch der Witterung abhängig, daß eine mathematische Erfassung nicht einfach möglich ist. Neben den physikalischen Eigenschaften ist ja vor allen Dingen das chemische Verhalten gegen Wasser und Feuchtigkeit für die Seßhaftigkeit bestimmend — wenn der betreffende chemische Kampfstoff auch, wie z. B. Trichlortriäthylamin, nur langsam hydrolysiert.

Der Berechnungsindex des reinen mehrfach im Hochvakuum destillierten Trichlortriäthylamins ist bei 20°:

$$n = 1,4957,$$

$$\text{Mol.Ref.} = 47 \cdot 20, \text{ berechnet } 47 \cdot 84.$$

Der Berechnungsindex der nicht zersetzten, nicht destillierten Produkte liegt nur wenig höher.

Trichlortriäthylamin ist in Wasser sehr schwer löslich, und zwar lösen sich nach Petzold bei 20° etwa 0,16 g in einem Liter Wasser.

In organischen Lösungsmitteln, wie in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid, Tri- und Perchloräthylen, in Petroläther, Benzin, Petroleum, Maschinenöl, Methylalkohol, Aceton, Äther, Essigsäureanhydrid, Eisessig, Essigester, Amylacetat, in Schwefelkohlenstoff, Hexan, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol u. ä. ist Trichlortriäthylamin leicht löslich. Es löst sich auch in anderen flüssigen chemischen Kampfstoffen, wie in Dichlordiäthylsulfid, Chlorvinylarsinen, Chlorpikrin u. ä.; ebenso ist es in pflanzlichen Ölen und Fetten löslich. Nur mäßig löslich ist Trichlortriäthylamin in Äthylalkohol.

In Materialien dringt Trichlortriäthylamin zwar langsamer ein als Dichlordiäthylsulfid, so in Gummi und Leder, in Ölanstriche und Lackierungen; doch löst es sich in den genannten Stoffen allmählich vollständig. Verhältnismäßig schnell dringt es in Holz, poröse Steine, wie Ziegelsteine, und in Textilien ein. Papier und Pappe saugen den chemischen Kampfstoff schnell auf, so daß flüssige Tropfen durch mehrschichtiges Papier nicht vollends hindurchdringen.

III. Allgemeine chemische Eigenschaften

In geschlossenen Glasgefäßen luftdicht aufbewahrt, erscheint reines, mehrfach im Hochvakuum destilliertes Trichlortriäthylamin zunächst beständig, doch wird es allmählich gelblich. Das technische Produkt zersetzt sich bei längerem Stehen, und, wie mehrfach betont, besonders bei höheren Temperaturen. Eine Beschleunigung der Zersetzung, die sich durch Abscheidung braun-rötlicher Flocken bemerkbar macht, wird durch Luft-sauerstoff, und noch mehr durch ozonierte Luft verursacht. Die Flüssigkeit wird bei der Zersetzung in der Regel auch rotstichig. Wird das technische Produkt nur einmal im Vakuum destilliert, scheidet es nach Erkalten Kristalle ab und wird nach wenigen

Stunden wieder gelb. Wird die Destillation mit bräunlichem, längere Zeit aufbewahrtem Trichlortriäthylamin vorgenommen, wird die Zersetzung u. a. daran erkannt, daß die Hauptfraktion im Vakuum bedeutend höher als das reine Produkt siedet.

In Wasser gelöstes Trichlortriäthylamin wird langsam hydrolysiert. Die hierbei auftretende Salzsäure kann mit noch vorhandener Base Trichlortriäthylaminhydrochlorid bilden. Da aber im Verlaufe der Hydrolyse ein, zwei oder drei Chloratome durch die Hydroxylgruppe ersetzt werden, können noch andere Hydrochloride, nämlich Dichlordiäthyläthanolaminhydrochlorid und Chloräthyläthanolhydrochlorid entstehen, wodurch der Gang der Hydrolyse kompliziert wird und nur schwer zu übersehen ist. Insgesamt gesehen wird Trichlortriäthylamin langsamer hydrolysiert als Dichlordiäthylsulfid, und zwar werden nach früheren Erfahrungen 50 % Trichlortriäthylamin innerhalb von vier Stunden bei genügenden Wassermengen hydrolysiert. — Die Beschleunigung der Hydrolyse durch Zusatz von emulgierenden Mitteln ist bei Zimmertemperaturen unauffällig, und in Übereinstimmung mit dem langsamen Ablauf der Hydrolyse dauert auch die Verseifung einiger Tropfen Trichlortriäthylamin mittels Alkalilauge verhältnismäßig lange.

Die Hydrolyse des Trichlortriäthylamins an der Grenzfläche mit Wasser ist sehr gering, wenn keine Untermischung der beiden Phasen durch Schütteln oder Rühren vorgenommen wird. Der mit Vorbehalt von Rath angegebene Wert von 0,47 mg Chlorwasserstoff, der innerhalb von 288 Minuten aus einer Trichlortriäthylaminschicht von 775,5 mg und 3,14 cm² Oberfläche in 50 cm³ darüber stehendem Wasser hydrolysiert sein soll, weist darauf hin, daß die Trichlortriäthylaminhydrolyse unter diesen Bedingungen um über 15 mal langsamer verläuft als die gleiche Dichlordiäthylsulfidhydrolyse.

Trichlortriäthylamin wird durch schwächere Oxydationsmittel nicht angegriffen, es wirken vielmehr nur sehr kräftige Oxydantien auf diesen chemischen Kampfstoff ein. Kondensationen ausschließlich am Stickstoffatom kommen nicht zustande, doch bilden sich eine Anzahl von Ammoniumverbindungen. Sehr leicht lagern sich anorganische Säuren an das Stickstoffatom an. Die endständigen Chloratome sind fast ebenso beweglich wie beim Dichlordiäthylsulfid; durch ihre Reaktion mit verschiedenen Aminoverbindungen, Phenolaten, Mercaptiden, Aniliden und Carbamaten wird Trichlortriäthylamin mit diesen u. a. Stoffen kondensiert.

Die Umsetzungen des Trichlortriäthylamins sind insbesondere durch die Trägheit des zentralen Stickstoffatoms charakterisiert. Diese Reaktionsträgheit wird u. a. bedingt durch die Oberflächenspannung gegenüber vielen Substanzen, insbesondere gegenüber Wasser, sowie durch andere physikalische Eigenschaften und, chemisch gesehen, besonders durch die sterische Beeinflussung des Zentralatoms durch die β -ständigen Chloratome, die selbst, wie erwähnt, verhältnismäßig beweglich sind. Die Reaktionsfähigkeit des Trichlortriäthylamins wird günstig durch seine Lösung in Säuren beeinflusst, d. h. die wasserlöslichen Anlagerungsverbindungen mit Säuren reagieren in vielen Fällen leichter als die Base. Hierdurch unterscheidet sich das Trichlortriäthylamin grundlegend vom Dichlordiäthylsulfid, das, für sich betrachtet, sonst reaktionsfähiger ist als Trichlortriäthylamin.

IV. Physiologische Eigenschaften und Reaktionsmechanismus

Physiologische Eigenschaften

Trichlortriäthylamin dringt nicht so schnell in die menschliche Haut ein wie Dichlordiäthylsulfid. Auch die hautschädigende Wirkung der chlorierten Stickstoffbase ist schwächer als

die des Dichlordiäthylsulfids. Die Verletzungen der Haut treten jedoch mit ähnlichen Erscheinungen und nach Latenzzeit auf wie die Verletzungen durch Dichlordiäthylsulfid. Neben Rötungen und Blasenbildungen werden manchmal — bei nicht zu großen Trichlortriäthylaminmengen — lediglich ödematöse Schwellungen der betroffenen Hautstellen beobachtet. Bei Hornhautpartien kommt es zuweilen zu Hornhautneubildungen, die nach etlicher Zeit abgestoßen werden. Mit größeren Hautverletzungen gehen Gewichtsabnahme und Verschlechterung des Allgemeinbefindens einher. Gohr und Göbel stellten in Tierversuchen (Kaninchen) Veränderungen des Blutbildes, insbesondere Vermehrung der weißen Blutkörperchen, fest. Bei feiner Verteilung (Zerstäubung) flüssiger Trichlortriäthylamintröpfchen oder durch Trichlortriäthylamindämpfe werden die Atemorgane äußerst stark angegriffen. In jedem Falle erweisen sich Trichlortriäthylamin sowie auch das gleich giftige salzsaure Salz der Base per os nicht weniger giftig als Dichlordiäthylsulfid, dessen pathologische Wirkung durchaus ähnlich ist.

Auch das Hydrochlorid wirkt blasenziehend; 10%ige wäßrige Lösungen üben noch starke Wirkungen auf die Haut aus, und 3%ige wäßrige Lösungen geben noch merkbare Verletzungen. Gegenüber etwa gleichen Mengen Dichlordiäthylsulfid sind die Wirkungen des Trichlortriäthylaminhydrochlorids auf die Haut jedoch bedeutend geringer. — Wie das Hydrochlorid, sind auch andere Anlagerungsverbindungen des Trichlortriäthylamins mit Säuren giftig.

Die physikalischen Eigenschaften des Trichlortriäthylamins charakterisieren es als seßhaften chemischen Kampfstoff, der ähnlich wie Dichlordiäthylsulfid in Artilleriegeschossen und Flugzeugbomben sowie auch aus Sprüngeräten zum Einsatz gebracht werden könnte. Als Hautgift ist Trichlortriäthylamin im Gelände dem Dichlordiäthylsulfid unterlegen, zumal es z. B. in Ledersohlen langsamer eindringt als dieser chemische Kampfstoff. Infolge seines geringen Dampfdruckes verdampft das Trichlortriäthylamin verhältnismäßig langsam, die Wirkung auf die Atemorgane von Mensch und Tier erscheint daher zunächst etwas ungewiß. Bei genügender Versprühung oder Verdampfung in der Luft erweist es sich aber als außerordentlich wirksames Atemgift, das die Lunge nachhaltig angreift und durch deren pathologische Veränderung den Tod herbeiführt. Außerordentlich giftig wirken, wie gesagt, Trichlortriäthylamin und seine wasserlöslichen Verbindungen mit Säuren, z. B. das Hydrochlorid, per os. Letzteres könnte daher vielleicht auch eine Vergiftung von Trinkwasser erwirken.

Reaktionsmechanismus

Die starke Giftwirkung des chemischen Kampfstoffes Trichlortriäthylamin auf die Haut bzw. auf das Zellgewebe wird bedingt durch seine chemische dem Dichlordiäthylsulfid so ähnliche Konstitution, d. h. die β -Stellung der Chloratome in den an das Stickstoffatom gebundenen Äthylgruppen ist maßgebend für die pathologische Wirksamkeit des Kampfstoffes, wie es u. a. auch von Vlassopoulos einerseits und von Mohler und Hämmerle andererseits betont wurde; es liegen ohne Zweifel auch Parallelen zu den verwandten Verbindungen des Dichlordiäthylsulfids vor, dessen Derivate Hackmann 1936 in Hinsicht auf ihre Giftigkeit zusammenstellte: Hackmann und, darauf aufbauend, Vlassopoulos kamen zu dem Schluß, daß auch einige dem Dichlordiäthylsulfid verwandte Verbindungen eine abgeschwächte Wirkung, wie Nesselfieber oder nur Augenreiz hervorrufen, während schließlich eine Reihe von schwefelhaltigen Stoffen unwirksam ist. Eine der Dichlordiäthylsulfidreihe ähnliche Anzahl von Trichlortriäthylaminderivaten ist nun zwar nicht dargestellt worden. Lediglich sind von Gabriel, Seitz, Prelog, Mann und Ward die dem tertiären Trichlortriäthylamin entsprechende primäre Verbindung wie auch das

sekundäre Produkt erhalten und letzten Endes als ungiftige Stoffe erkannt worden. Daß die Hydrolysenprodukte Oxyäthylchloräthylamin und Dioxydiäthylchloräthylamin noch Giftwirkung zeigen, ist zwar wahrscheinlich, aber noch nicht erwiesen, da diese Verbindungen, soweit bekannt, noch nicht isoliert worden sind. Das Triäthanolamin ist dagegen um so besser bekannt, es wirkt — wie zu erwarten — nicht als Hautgift und es ist trotz seiner erheblichen chemischen Aktivität als verhältnismäßig ungefährlich zu bezeichnen; seine Dämpfe sind nur in größeren Mengen bei chronischer Applikation nicht ganz harmlos: Es sind unter solchen Umständen trübe Schwellungen der Leber und der Niere beobachtet worden.

Wird Triäthanolamin in seiner Struktur verändert, erhält man wiederum Verbindungen, die die Epidermis angreifen; das sekundäre Dioxydiäthylamin wirkt in wäßriger Lösung hautreizend. Die tertiären, hygroskopischen und Kohlensäure anziehenden Verbindungen Dioxydiäthylmethylamin, Dioxydiäthyläthylamin und Dioxydiäthylpropylamin reizen die Haut ebenfalls stark und greifen auch eine Reihe von Metallen an. In ähnlicher Weise wirken Oxyäthylisopropylamin, Oxyäthyläthylamin und Oxyäthylmethylamin und schließlich werden auch dem Colamin (Oxyäthylamin) solche „ätzenden“ Eigenschaften zugeschrieben. Die entsprechenden Derivate des Thiodiglykols, z. B. Oxyäthylmethylsulfid, sind nicht in gleicher Weise wirksam wie die aufgeführten, vom Triäthanolamin abzuleitenden Verbindungen. Letztere stellen vielmehr eine Überleitung zu den physiologisch überaus wirksamen Verbindungen Cholin und Muskarin dar, die bei den entsprechenden Schwefelverbindungen keine Analoga haben.

Während das Halogen in seiner β -Stellung im Dichlordiäthylsulfid von ausschlaggebender Bedeutung nicht nur für die chemischen, sondern auch für die pathologischen Reaktionen des Dichlordiäthylsulfids und seiner wirksamen Derivate ist, ist dies beim Trichlortriäthylamin zwar, wie bemerkt, ähnlich, jedoch aber auch nicht ganz so eindeutig zu erklären, wenn man bedenkt, daß ja dem Trichlortriäthylamin hautreizende Stoffe ohne Halogen vom Typus des Dioxydiäthylamins usw. gegenüberstehen. Die Giftwirkung kommt offensichtlich durch ganz bestimmte Konstellationen von Atomen und Atomgruppen zustande, die eben bei den Thioäthern in mancher Beziehung anders liegen als bei den tertiären Aminen. Dennoch sind Trichlortriäthylamin und Dichlordiäthylsulfid auffallend ähnlich gebaut, so daß die vielfach gezogenen Parallelen und damit die Wichtigkeit der Äthylchloridgruppe — $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ — auch in Verbindung mit Stickstoff als Zentralatom nicht abgestritten werden können und sollen. Die besondere Wirkung des Trichlortriäthylamins auf die Lunge und nach Resorption auf viele wichtige Organe des Menschen und der Tiere mag aber außer der dem Dichlordiäthylsulfid vergleichbaren Reaktionsfähigkeit noch durch den spezifischen Aminocharakter der Verbindung hervorgerufen sein — wenn man nicht überhaupt auch die physikalischen und hydrolytischen Verhältnisse mit zur Erklärung der Giftwirkung des Trichlortriäthylamins heranziehen muß. Auf jeden Fall steht der — beim Dichlordiäthylsulfid übrigens ebenfalls vertretbaren — Auffassung über die Wirkung des Trichlortriäthylamins nur nach teilweiser Hydrolyse wesentlich nur die erwähnte Tatsache entgegen, daß auch einige, allerdings anders gebaute, Triäthanolaminderivate ohne Halogen auch hautreizend wirken; d. h., es könnte doch angenommen werden, daß die pathologischen Wirkungen des Trichlortriäthylamins erst nach der festgestellten Latenzzeit und nach teilweiser hydrolytischer Abspaltung von Salzsäure zustande kommen, ohne daß der Salzsäure selbst hier eine spezifische Giftwirkung zuzuschreiben ist.

(Fortsetzung folgt)