

Schädlingsbekämpfungsmittel als Kampfstoffe

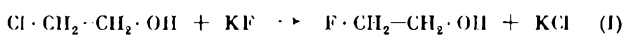
Von Dr. A. EBERT, Ing.-Chem. ETH, Basel

Als Ersatz für die im Ersten Weltkriege verwendeten und demzufolge bekannten Kampfstoffe suchten die beiden gegnerischen Gruppen des Zweiten Weltkrieges nach anderen und wirksameren Produkten. Wenngleich diese in dem großen Völkerringen nicht eingesetzt wurden, so wurden doch bedeutende Vorräte bereitgehalten. Seitens der Achsenmächte wurde dies oft genug betont, und auch die Alliierten hatten entsprechende Vorbereitungen getroffen, wie z. B. aus den Memoiren von WINSTON CHURCHILL¹ und seitherigen anderen Veröffentlichungen mit aller Deutlichkeit hervorgeht.

Die neuen Kampfstoffe sollten ihre Wirkung nicht nur auf einzelne Organe des menschlichen Körpers beschränken, sondern die Funktionen des gesamten Organismus unwirksam machen. Ihre Giftwirkung mußte daher diejenige der Cyanwasserstoffsäure mindestens erreichen und möglichst übertreffen. Vergleichend mit dieser Verbindung sollten die Produkte zudem ein höheres spezifisches Gewicht mit einem niedrigeren Dampfdruck und einer längeren Dauerwirkung vereinen. Man gelangte zu der Erkenntnis, daß verschiedene *Insektizide* hierzu geeignete Grundlagen bieten dürften. Da sie teilweise recht gute Ergebnisse als Schädlingsbekämpfungsmittel gezeigt hatten, kamen besonders organische Fluorverbindungen neben solchen der Phosphorsäure als Kampfstoffe in Betracht.

Organische Fluorverbindungen

Am chemischen Institut der Universität Cambridge gelang es den beiden Forschern McCOMBIE und SAUNDERS² sowie ihren Mitarbeitern durch die Behandlung von Äthylenchlorhydrin mit Kaliumfluorid bei einer Temperatur von 130–135°C im Drehautoklaven nach der Gleichung

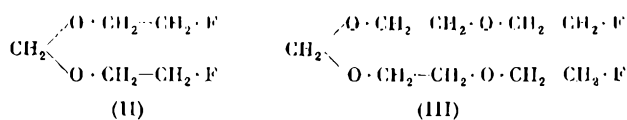


den mit dem englischen Decknamen «FEA» bezeichneten β -Fluoräthylalkohol (I) herzustellen, nachdem sich seine Synthese aus Bromacetin und HgF als wenig erfolgreich erwiesen hatte.

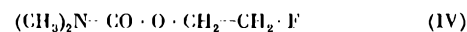
Unabhängig von den englischen Gelehrten arbeitete auch G. SCHRADER³, ein wissenschaftlicher Chemiker der IGFA-Werke Leverkusen und Elberfeld, auf der Suche nach wirksamen Kontaktinsektiziden über diesen Alkohol und Derivate desselben. Er gewann den Alkohol im technischen Verfahren aus Tetraäthylammonium-

hydroxyd durch Umsetzung mit HF. Der Alkohol ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Sein Dampfdruck wurde von SAUNDERS und STACEY⁴ bei 0°, 15°, 30° zu je 5,55, 14,3 bzw. 40 mm ermittelt. E. GROSS⁵ stellte fest, daß der Alkohol für Warmblüter außerordentlich giftig ist. So wirkte eine subkutan injizierte Menge von ca. 1 mg pro kg Körpergewicht bei den besonders empfindlichen Hunden bereits tödlich.

Wenn der β -Fluoräthylalkohol demzufolge aus der Reihe der Schädlingsbekämpfungsmittel ausschied, so war doch eine Anzahl seiner Abkömmlinge nicht ohne Interesse. Das Methylal des β -Fluoräthylalkohols (II), ferner das Kondensationsprodukt dieses Methylals mit Äthylenoxyd (III) zeigten wertvolle insektizide Eigenschaften.



Sie konnten nur in beschränktem Maße angewendet werden, dagegen erwiesen sich die Urethane des β -Fluoräthylalkohols als nützlicher Ersatz für Thalliumsulfat. SCHRADER (*l.c.*) gibt an, daß z. B. vom Dimethylcarbamidsäure- β -fluoräthylester (IV)



bei einer Iprozenthigen Konzentration im Getreide ein Korn genügt, um eine Maus zu töten.

Fluoressigsäure und deren Derivate. Durch Oxydation des β -Fluoräthylalkohols läßt sich die *Monofluoressigsäure* ($\text{F} \cdot \text{CH}_2 - \text{COOH}$) herstellen, deren intravenöse DL_{50} am Kaninchen zu ca. 0,25 mg/kg ermittelt worden war. Größeres Interesse aber als dieser Säure und den höheren ω -Fluorcarbonsäuren vom Typus (V)



wurde den Estern (VI) entgegengebracht, da sie sich durch ihre starke Giftigkeit auszeichnen, sei es, daß sie als Dämpfe eingeatmet werden, sei es, daß sie in den Blutkreislauf gelangen. Sie durchdringen zudem bis zu einem gewissen Grade auch die unverletzte Haut. Ihr schwacher Geruch und Geschmack sowie ihre Beständigkeit in wäßriger Lösung ließ diese Verbindungen als besonders wertvolle Kampfstoffe erkennen. Sie weisen weder tränenreizende noch pupillenverengernde (miotische) Eigenschaften auf, wie manche andere Kampfstoffe.

M. F. SARTORI⁶ stellte die folgenden Beziehungen zwi-

¹ WINSTON S. CHURCHILL, *Der Zweite Weltkrieg*, Bd. III/2, S. 62 und 410.

² H. M. McCOMBIE und B. C. SAUNDERS, *Nature* 157, 287 und 776; 158, 382 (1946).

³ G. SCHRADER, a) Monographie Nr. 62 zu *Angew. Chem. und Chemie-Ing.-Techn.* (1951); b) G. SCHRADER, B. I. O. S. Final Report No. 714, London 1947.

⁴ B. C. SAUNDERS und G. J. STACEY, *J. Chem. Soc.* 1948, 695 und 1773; 1949, 916.

⁵ E. GROSS, siehe SCHRADER (a) S. 7, (b) S. 13.

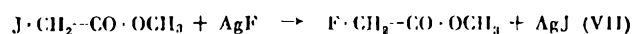
⁶ M. F. SARTORI, *Chem. Rev.* 31, 225 (1951).

sehen der chemischen Struktur der Verbindungen und der gesundheitlichen Unverträglichkeit fest:

- Verbindungen, die durch Oxydation oder Hydrolyse das Radikal $F \cdot CH_2 \cdot CO$ bilden, sind giftig. Durch Substitution dieses Radikals wird seine gesundheitsschädliche Wirkung verringert.
- Die Ester vom Typus $F(CH_2)_n \cdot CO \cdot OC_2H_5$ sind giftig, wenn n eine ungerade Zahl ist, dagegen sind die Ester mit einer geraden Zahl (n) von CH_2 -Gruppen praktisch gesundheitsunschädlich.
- Durch die Vermehrung der CH_2 -Gruppen bis zu $n = 5$ wird die Giftigkeit der Verbindungen gesteigert; über diesen Betrag sinkt sie hingegen ab.
- Bei den Estern des Typus $F(CH_2)_n \cdot CO \cdot OC_2H_5$ mit ungerader und geringerer Anzahl der CH_2 -Gruppen als $n = 9$ wächst die Gesundheitsschädlichkeit, wenn die Äthylgruppe durch eine 2-Fluoräthylgruppe ersetzt wird.

Fluoressigsäure-methylester $F \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OCH_3$ (englische Bezeichnung MFA).

F. SWARTS⁷ stellte den Ester aus Jodessigsäuremethylester und Silberfluorid her:



Die geringen Ausbeuten waren Ursache, daß die Methode durch McCOMBIE⁸ und durch SAUNDERS-STACEY⁹ verbessert wurde, so daß Ergebnisse von 60–90% erzielt werden konnten. Es wurde so verfahren, daß Chloressigsäuremethylester mit überschüssigem KF im Drehautoklaven während 10–15 Stunden auf eine Temperatur von 190–200°C erhitzt wurde. Bei Verwendung von absolut trockenen Ausgangsmaterialien und 10–15% an überschüssigem KF konnten ATHERTON et al.¹⁰ den Fluoressigsäuremethylester im großen herstellen.

Der Ester stellt eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von kaum wahrnehmbarem Geruch dar mit einem Siedepunkt von 104°C. Er läßt sich praktisch mit allen organischen Lösemitteln mischen; seine Löslichkeit in Wasser beträgt nach SAUNDERS und STACEY (l.c.) rund 15%. Nach den Angaben von SARTORI¹¹ soll der Ester schon in einer Verdünnung von 1:1000000 Teile nicht mehr wahrnehmbar sein. Bei Raumtemperatur wurden innert 60 Stunden nur 2,5% des Esters unter Bildung von Fluoressigsäure hydrolysiert, dagegen zerfällt er in Gegenwart von Alkalien leichter als in einem sauren Medium.

Die tödliche Menge (LD_{50}), welche die Hälfte der Versuchstiere bei einer Einwirkungsdauer von 10 Minuten nach einer Latenzzeit von 30–60 Minuten unter heftigen Krämpfen einige Stunden später verenden läßt, wurde zu 0,1 g pro Kilogramm Körpergewicht an Kaninchen und Meerschweinchen ermittelt. Intravenös injiziert, führten bereits 0,25 mg/kg zum Tode. Eine ähnliche

⁷ F. SWARTS, Bull. Soc. Chim. France 1896, 15 und 1134; Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 33, 252 (1946).

⁸ H. M. McCOMBIE und B. C. SAUNDERS, J. Chem. Soc. 1945, 380; Chem. Abstr. 42, 7786 und 8208 (1948).

⁹ SAUNDERS-STACEY, s. Fußnote ⁴.

¹⁰ F. R. ATHERTON, H. T. HOWARD und A. R. TODD, J. Chem. Soc. 1948, 1106.

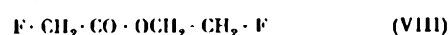
¹¹ M. F. SARTORI, siehe Fußnote ⁶.

Wirkung üben auch die Äthyl-, *n*-Propyl- und Iso-propylester, ebenso das Chlorid, das Fluorid und das Amid der Fluoressigsäure aus.

Erwähnenswert für die Herstellung von höheren *o*-Fluorcarbonsäureestern ist ein von GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI¹² ausgearbeitetes Verfahren, welches darin besteht, daß die entsprechenden *o*-Fluoralkohole mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandelt und die entstandenen Carbonsäuren verestert werden. Es sollen Ausbeuten von 75–80% erzielt werden.

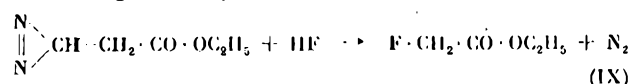
Bedeutend giftiger noch als die erwähnten Verbindungen ist das **Fluoracetonitril** ($F \cdot CH_2 \cdot CN$), das aus dem Amid mit Phosphorpentoxyd leicht gewonnen werden kann.

Der ***β*-Fluoressigsäure-*β*'-fluoräthylester** (VIII)



bildet sich bei der Behandlung von Fluoräthylalkohol mit Fluoressigsäurechlorid, doch sind die bisher erzielten Ausbeuten nur gering (ca. 25%). Die Verbindung soll doppelt so giftig sein wie der *β*-Fluoräthylalkohol. Das **Glykolfuorhydrin** ($F \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$), dessen letale Wirkung derjenigen des Fluoressigsäure-methylesters entspricht, löst schwere Krämpfe aus, wie man solche bei den Chlorhydrinen beobachtet.

Eine elegante Synthese für die Herstellung von Fluoressigsäureestern ist JONAS¹³ zu verdanken. Er setzte Diazoessigsäurealkylester mit Flußsäure um (IX)



Die Fluoressigsäureester sind farblose Flüssigkeiten von aromatischem Geruch. Die Dämpfe verursachen einige Minuten nach dem Einatmen einen heftigen Druck auf den Kehlkopf und Atembeschwerden. Schon in geringen Mengen bewirken die Ester Bewußtseinstrübungen und eine schmerzliche Überempfindlichkeit der Augen gegen das Licht. Diese Eigenschaften ließen die Verbindungen als mögliche Kampfstoffe wertvoll erscheinen, und ihre Herstellung wurde daher durch Geheimpatente geschützt.

Organische Fluorphosphorsäureverbindungen

Seit dem Beginn der dreißiger Jahre suchte die chemische Industrie nach Verwertungsmöglichkeiten für das in großen Mengen als Nebenprodukt anfallende Fluor. Unter den zahlreichen Verbindungen schienen die **Mono-fluorphosphorsäure-dialkylester** vom Typus $(Alk.)_2PO_3F$ sich als Kontaktinsektizide besonders gut zu eignen. LANGE und VON KRUEGER¹⁴ hatten 1932 über solche Ester berichtet, von denen sie sagten:

«Interessant ist die starke Wirkung der Mono-fluorphosphorsäure-alkylester auf den menschlichen Organismus. Die Dämpfe

¹² E. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 66, 413 (1947); Bull. Soc. Chim. France 1949, 928.

¹³ H. JONAS, siehe SCHRADER, l.c. (a) S. 8, (b) S. 19.

¹⁴ W. LANGE und G. VON KRUEGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1598 (1932).

dieser Verbindungen riechen angenehm und kräftig aromatisch. Doch schon einige Minuten nach dem Einatmen stellt sich ein starker Druck auf den Kehlkopf ein, verbunden mit Atemnot. Dann treten leichte Bewußtseinstörungen auf und schmerzliche Blendungserscheinungen mit Überempfindlichkeit des Auges gegen Licht. Erst nach mehreren Stunden klingen diese Erscheinungen ab. Sie werden anscheinend nicht von den sauren Zersetzungsprodukten der Ester verursacht, sondern sie sind wahrscheinlich den Dialkylmonophosphaten selbst zuzuschreiben. Die Wirkungen wurden von sehr kleinen Mengen ausgeübt.»

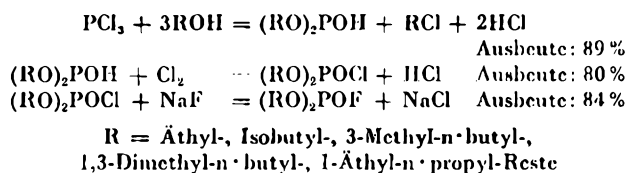
Die Darstellungsweise, welche die beiden Gelehrten angewendet hatten, erwies sich als ungeeignet für die Gewinnung von größeren Mengen dieser Ester. Die englische Regierung (Ministry of Supply), welche diese Verbindungen als geeignete Kampfstoffe erkannte, beauftragte daher nach den Angaben von KILBY¹⁵ die Chemiker der Universität Cambridge mit der Ausarbeitung von geeigneten Herstellungsverfahren. Den Verbindungen lag das folgende Schema (X) zugrunde:



worin R und R' Alkyl-, X = Cl, F, CN, SCN, NH·CH₃, CH₂·F, CH₂·CH₂·F sein konnten.

MCCOMBIE und seine Mitarbeiter¹⁶, die in Cambridge die Versuche durchführten, waren in der Lage, erfolgreiche Methoden zur Darstellung der Dialkylester zu finden und deren chemische und physiologische Eigenschaften zu prüfen. Die Ergebnisse wurden in zahlreichen Geheimberichten an die Regierung weitergeleitet.

Von den verschiedenen Darstellungsmethoden ergaben die folgenden die besten Ausbeuten:



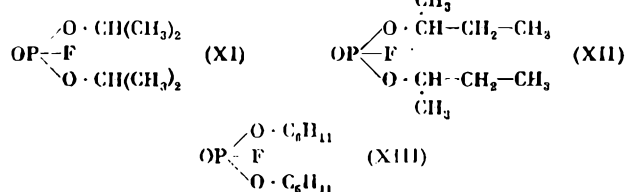
Für die technischen Verfahren wurden die Reaktionen in eine einzige Stufe zusammengezogen. So wurden z. B. das Phosphortrichlorid und der Isopropylalkohol in Tetrachlorkohlenstoff ohne Kühlung vereinigt, das erzielte Rohprodukt chloriert und mit NaF erhitzt. Nach dem Abfiltrieren wurde der Tetrachlorkohlenstoff abgetrieben und der Ester durch Destillation gereinigt.

Durch eine besonders starke physiologische Wirkung zeichneten sich die folgenden Verbindungen aus:

- (XI) Monofluorphosphorsäure-di-isopropylester (englische Bezeichnung DFP oder PF3)
M.G. 184, K_{p12} 67–68°C
- (XII) Monofluorphosphorsäure-di-sec-butylester
M.G. 212, K_{p12} 91–92°C
- (XIII) Monofluorphosphorsäure-di-cyclohexylester
M.G. 264

¹⁵ B. A. KILBY, Research 9, 11, 418 (1949).

¹⁶ MCCOMBIE et al., siehe Fußnoten 2 und 3.



Werden die Dämpfe dieser Ester eingeatmet, so wirken sie, ohne Tränen hervorzurufen, verengernd auf die Pupillen (*miotic effect*). Diese Erscheinung dauert mehrere Tage an und beeinträchtigt insbesondere die Sicht bei Nacht. Außerdem wird schon durch geringe Mengen der Verbindungen der gesamte Organismus in Mitleidenschaft gezogen, indem die Cholinesterasetätigkeit in fortschreitendem Maße beeinflusst wird. BO HOLMSTEDT¹⁷ behandelt die schädigende Wirkung dieser Verbindungen in einer ausführlichen Abhandlung, und ebenso befaßt sich J. P. RUFENER¹⁸ mit der Auswirkung dieser Kampfstoffe auf den Organismus. Es kann hier nur auf diesen beiden Publikationen hingewiesen werden.

Die Untersuchung zahlreicher Monofluorphosphorsäure-dialkylester ließ die folgenden Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und der physiologischen Wirkung erkennen:

- Ester mit verzweigten Ketten sind giftiger als solche mit geraden Kohlenstoffketten. Die Verzweigung der den Sauerstoffatomen benachbarten Ketten verursacht eine stärkere toxische Wirkung der Verbindungen, als wenn endständige Kettenverzweigungen vorliegen.
- Der Ersatz des Fluoratoms durch -H, -OH, -Cl, -CN, -C₂H₅, -O·C₂H₅, -SH, -SCN, -NH₂, -NH·CH₃ usw. verringert sowohl den miotischen Effekt wie die anderen toxischen Eigenschaften der Verbindungen.
- Ebenso vermindert die Einführung einer oder mehrerer Methylengruppen zwischen die Fluor- und Phosphor- atome die Gesundheitschädlichkeit der Produkte.
- Auch der Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel in den RO-Gruppen senkt die Toxizität der Verbindungen.
- Durch den Ersatz von einer oder von beiden RO-Gruppen durch (CH₃)₂N- wird die Giftigkeit gesteigert. Allerdings verringern zwei (CH₃)₂N-Gruppen die miotischen Wirkungen der Produkte.

Die gesundheitschädlichen Eigenschaften der Monophosphorsäure-di-ester XI–XIII wurden entsprechend der nachfolgenden Zusammenstellung ermittelt:

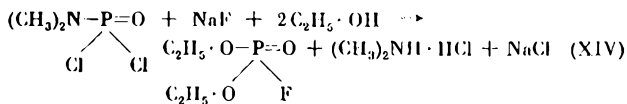
Substanz	DL ₅₀ g/m ³	Beobachtungen
Monofluorphosphorsäure-di-isopropylester (XI)	Maus 0,44 Ratte 0,36	Giftiger als Phosgen, ähnliche Wirkung wie HCN, starke miotische Schädigungen
Monofluorphosphorsäure-di-sec-butylester (XII)	Maus 0,6	Ebenso, verstärkte miotische Schädigungen
Monofluorphosphorsäure-di-cyclohexylester (XIII)	Maus, Ratte 0,11 Kaninchen 0,14	Dasselbe bei 10tägiger Beobachtung

¹⁷ BO HOLMSTEDT, Acta Physiol. Scand. 25, Suppl. 90 (1951).

¹⁸ J. P. RUFENER, Protar, Nr. 5/6, 52 (1951).

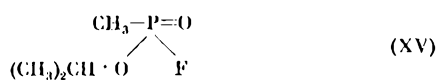
Die Versuchstiere atmeten die Dämpfe der betreffenden Ester während 10 Minuten ein; innerhalb von zwei Stunden erfolgte der Tod.

SCHRADER (*l.c.*) hatte die Dialkylester der Monofluor-phosphorsäure ebenfalls der Prüfung auf die physiologischen und auf die kontaktinsektiziden Eigenschaften unterworfen. Die Herstellung der Verbindungen gelang ihm auf dem Wege einer gekoppelten Reaktion durch Umsetzung von Dichlorphosphorsäure-dimethylamid mit Natriumfluorid in wasserfreiem Alkohol (XIV):



Beispiel: 162 g Dichlorphosphorsäure-dimethylamid werden im Verlaufe von einer Stunde bei 65° unter Rühren langsam in eine Mischung von 180 g NaF, 500 cm³ Benzol und 100 g wasserfreiem Alkohol eingetragen. Nach Ablauf der heftigen Reaktion wird die Temperatur noch eine halbe Stunde auf 65° gehalten, dann abgekühlt. Die entstandenen Salze werden abgenutscht und das Filtrat der fraktionierten Destillation unterworfen. Es werden 112 g Fluorophosphorsäurediäthylester vom Siedepunkt 62° bei 11 mm Druck erhalten.

Die Ester weisen gegenüber Insekten eine starke Giftwirkung auf, doch schränkt diese die Verwendung der Produkte als Schädlingsbekämpfungsmittel ein, da sie auch für Warmblüter sehr gesundheitsschädlich sind. Die deutschen Militärbehörden erachteten diese Verbindungen als geeignete Kampfstoffe, die mit der Sammelbezeichnung «Trilone» gekennzeichnet wurden. Zu den Trilonen gehörte der Monofluorphosphorsäure-methyl-isopropylester (XV), deutscher Deckname «Sarin»:

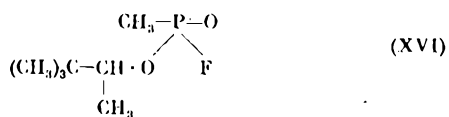


M.G. 140, K_{p10} 48–49°C, spez. Gew. d₄²⁰ 1,0943

Der Ester ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, die mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist. Er bleibt, wie BAGGESGAARD-RASMUSSEN und TERP¹⁰ festgestellt haben, in methylalkoholischer Lösung verhältnismäßig stabil. Relativ flüchtig, weist der Ester nach RUFENER (*l.c.*) eine Dampfspannung von 1,43 bei 20 mm Hg auf. Die tödliche Dosis in mg pro kg Körpergewicht wird wie folgt angegeben:

Maus ... 0,28 Affe 0,2–0,3
Hund ... 0,15–0,2 Katze ... 0,15

Monofluorphosphorsäure-methyl-pinacolester (XVI), deutscher Deckname «Soman»:

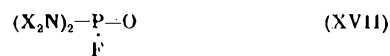


M.G. 182, K_{p0,1} 42–43°C, spez. Gew. d₄²⁰ 1,013

¹⁰ H. BAGGESGAARD-RASMUSSEN und P. TERP, *Archiv Pharmaci og Chemi* 58, 281 (1951).

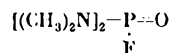
Dieser Ester gehörte gleichfalls zur Reihe der Trilone. Die farblose, in Wasser unlösliche, aber in organischen Lösungsmitteln lösliche Flüssigkeit riecht kampherähnlich. Sie wird bei 20°C durch Wasser hydrolysiert. Das Produkt ist weniger flüchtig als Sarin, weist aber eine wesentlich stärkere miotische Wirkung als dieses auf.

Fluorophosphorsäure-alkylamide vom Typus (XVII)

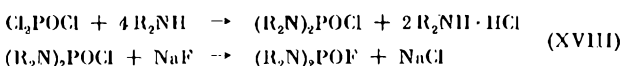


wurden von SCHRADER und seinen Mitarbeitern (*l.c.*) als wertvolle und leicht darstellbare Insektizide erkannt.

Das Bis-(dimethylamino)-phosphorsäurefluorid



die einfachste Verbindung dieser Reihe, ist eine farblose, wasserlösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 67°C bei 4 mm Hg. Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgte englischerseits unabhängig von den deutschen Arbeiten etwa zwei Jahre später durch HEAP und SAUNDERS²⁰. Die Engländer gingen vom Dichlorphosphorsäurechlorid aus, das durch Kondensation mit den entsprechenden Aminen in kalter ätherischer Lösung zum Bis-(dialkylamino)-phosphorsäurechlorid umgelagert wird und in Lösung von Benzol oder dergleichen mit NaF die gewünschte Fluorverbindung liefert (XVIII).



HEAP und SAUNDERS sowie auch MCCOMBIE (*l.c.*) konnten die Ausbeuten bis auf 95% steigern, wenn sie Dichlorphosphorsäurefluorid als Ausgangsmaterial verwendeten, das mit primären oder sekundären Aminen in Benzol oder Äther gelöst umgesetzt wurde.

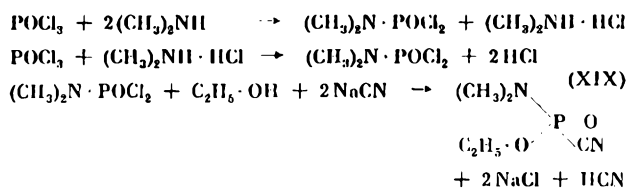
Die nachfolgende Tabelle gibt nach HEAP und SAUNDERS (*l.c.*) die wichtigsten Daten für diese Verbindungen an:

(R ₂ N) ₂ POF R	K _p /°C	FP/°C	Ausbeute %	DL Maus mg/kg
(CH ₃) ₂ N	86/15 mm		67	1
(C ₂ H ₅) ₂ N	124–125/20 mm			160
C ₄ H ₉ NH		59,5		16
C ₅ H ₁₁ N	146/0,3 mm		43	320
C ₆ H ₅ NH		145		90
C ₆ H ₅ N · CH ₃	163–165/0,08 mm		60	160
C ₆ H ₅ · CH ₂ NH		96	66	10
C ₆ H ₁₁ NH		127	95	9

Diese Verbindungen sind zwar starke Atemgifte, doch lösen sie keine miotischen Effekte aus. Die farblosen Flüssigkeiten bzw. kristallinen Substanzen dürften wohl kaum den gestellten Anforderungen an Kampfstoffe genügt haben.

²⁰ R. HEAP und B. C. SAUNDERS, *J. Chem. Soc.* 1948, 1313.

Als letzte Verbindung der Trilon-Reihe ist noch der *Dimethylamino-cyanphosphorsäure-äthylester* (XIX) zu nennen, der unter den deutschen Decknamen «Tabun», «Trilon 83», «Gelan» in der Literatur angeführt wird. Die Verbindung wurde nach dem folgenden Reaktionsschema hergestellt:



Das technische Produkt ist nach den Angaben von BAGGESGAARD-RASMUSSEN und TERP (*l.c.*) eine bräunliche Flüssigkeit, während der reine Ester farblos und wasserunlöslich sein soll (RUFENER [*l.c.*] gibt eine Was-

serlöslichkeit von 12% bei 20°C an). Der Geruch des Tabun ist fruchtartig-fischig und erinnert etwas an Toluol. Die Dampfspannung bei 20°C beläuft sich auf ca. 600 mg/m³. Das Tabun spaltet beim Erwärmen HCN ab, ebenso zerfällt der Ester unter der Einwirkung von schwachen Basen (Alkalicarbonaten, Ammoniak) sowie von basisch reagierenden Stoffen in der Kohle der Gasmaske und mit Chlorkalk. Der Schwellenwert der Verbindung wird zu 1,6 mg/m³ angegeben. Bei einem Gehalt von 7 mg/m³ sind wiederholt tödliche Vergiftungen eingetreten. In der englischsprachigen Literatur wird das Produkt als «Nervengas» bezeichnet, in Dänemark schlug man die Benennung «Krampfgas» vor. Deutschland erzeugte während des Zweiten Weltkrieges in zwei Fabrikationsanlagen rund 13 000 Tonnen dieses Kampfstoffes, der dazu bestimmt gewesen wäre, in Artilleriegeschossen oder in Flugzeughomben verwendet zu werden.