

FFI RAPPORT

SYNTESE OG ANALYSE AV FENYLDIKLORARSEN

OPSTAD Aase Mari, PEDERSEN Frank Marton

FFI/RAPPORT-2004/03909

**SYNTESE OG ANALYSE AV
FENYLDIKLORARSEN**

OPSTAD Aase Mari, PEDERSEN Frank Marton

FFI/RAPPORT-2004/03909

FORSVARETS FORSKNINGSINSTITUTT
Norwegian Defence Research Establishment
Postboks 25, 2027 Kjeller, Norge

FORSVARETS FORSKNING SINSTITUTT (FFI)
Norwegian Defence Research Establishment

UNCLASSIFIED

P O BOX 25
 NO-2027 KJELLER, NORWAY
REPORT DOCUMENTATION PAGE

SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE
 (when data entered)

1) PUBL/REPORT NUMBER FFI/RAPPORT-2004/03909	2) SECURITY CLASSIFICATION UNCLASSIFIED	3) NUMBER OF PAGES 19
1a) PROJECT REFERENCE FFI-V/1001/917	2a) DECLASSIFICATION/DOWNGRADING SCHEDULE -	
4) TITLE SYNTESE OG ANALYSE AV FENYLDIKLORARSEN Synthesis and analysis of phenyldichloroarsine		
5) NAMES OF AUTHOR(S) IN FULL (surname first) OPSTAD Aase Mari, PEDERSEN Frank Marton		
6) DISTRIBUTION STATEMENT Approved for public release. Distribution unlimited. (Offentlig tilgjengelig)		
7) INDEXING TERMS IN ENGLISH: IN NORWEGIAN:		
a) <u>Organoarsenic compounds</u>	a) <u>Organiske arsenforbindelser</u>	
b) <u>Skagerrak</u>	b) <u>Skagerrak</u>	
c) <u>Synthesis</u>	c) <u>Syntese</u>	
d) <u>GC-MS</u>	d) <u>GC-MS</u>	
e) _____	e) _____	
THESAURUS REFERENCE:		
8) ABSTRACT Reaction of phenylarsonic acid with thionyl chloride gave phenyldichloroarsine after more than 2.5 hours at temperatures higher than 55 °C. The reaction mixture also contains Clark I and trichloroarsine among other compounds.		
9) DATE 2004-11-19	AUTHORIZED BY This page only Jan Ivar Botnan	POSITION Director

ISBN 82-464-0892-5

UNCLASSIFIED

SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE
 (when data entered)

INNHOOLD

	Side	
1	INNLEDNING	7
2	EKSPERIMENTELT	7
2.1	Instrumentering	7
2.2	Kjemikalier	8
2.3	Syntese og analyse	8
3	RESULTAT OG DISKUSJON	9
4	KONKLUSJON	18
	Litteratur	19

SYNTESE OG ANALYSE AV FENYLDIKLORARSEN

1 INNLEDNING

Tyskerne satt inne med store lager av kjemiske stridsmidler (blant annet organiske arsenforbindelser, sennepsgass og tabun) etter 2. verdenskrig. Lagrene ble overtatt av De allierte og mesteparten dumpet i Østersjøen og Skagerrak like etter krigen. Første gang vrakene i norske farvann ble undersøkt var i 1989 (1). Den gangen ble det bare tatt vannprøver for analyse. I 2002 ble det foretatt nye undersøkelser av de samme vrakene. I tillegg til vannprøver ble det også tatt sedimentprøver rundt noen av vrakene som var senket. Ved analyse av sedimentene med hjelp av gasskromatografi – massespektrometri (GC-MS), viste det seg at mange av prøvene inneholdt blant annet arsenholdige forbindelser som clark I og trifenylarsen (2). Fenyldiklorarsen og arsen triklorid hydrolyserer lett i vann og ble derfor påvist ved hjelp av derivatisering med 1-propantiol. En blanding av fenyldiklorarsen (50%), clark I (35%), trifenylarsen (5%) og arsen triklorid (5%) går under navnet arsenolje. Arsenolje er på lista over kjemiske stridsmidler som tyskerne produserte i løpet av 2. verdenskrig og som er antatt dumpet i Skagerrak (3). For å bekrefte funn i prøvene fra Skagerrak, ønsket vi å syntetisere fenyldiklorarsen for å se om retensjonsindeks og MS-spektrum stemte overens med de derivatiserte forbindelsene.

2 EKSPERIMENTELT

2.1 Instrumentering

Prøvene ble ristet på et IKA HS501 digitalt ristebord med en hastighet på 300 runder/min. Analyse av prøvene ble gjort med et Fisons MD800/250 kvadrupol massespektrometer fra ThermoQuest i electron impact (EI) mode, koblet til en Fisons 8060 gasskromatograf (GC) fra ThermoQuest. 1 µl av prøven ble injisert splitless (1 min) ved hjelp av autoinjeksjon. Kolonnen som ble brukt var 30 m x 0,25 mm med 0,25 µm DB-5MS stasjonær fase fra J&W Inc. Helium, grad 6,0, ble brukt som bæregass med hastighet på 1 ml/min (flow kontrollert). Injektortemperaturen var 220 °C, og transfer line 260 °C. Ovnene var programmert følgende: 40 °C (1 min) - 10 °C/min - 280 °C (10 min). Andre instrumentparametere var: Ionekilde temperatur = 190 °C, electron energy = 70 eV, scan område = 35-600 u, scan syklus = 0,6 sek.

Xcalibur version 1,2 software (ThermoQuest) ble brukt til instrumentkontroll og databehandling.

2.2 Kjemikalier

Tørr tionylklorid, SOCl_2 , CAS nr 7719-09-7, 99,5% fra Acros, (nyåpnet flaske)

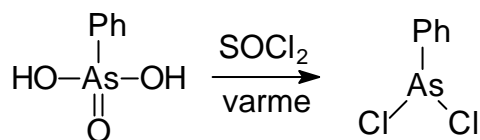
Diklormetan (DCM), CAS nr 75-09-2, ultra gradient fra J T Baker

Fenylarsensyre, PhAs(O)(OH)_2 , CAS nr 98-05-5, 97% fra Acros

1-propantiol, (1-PT), CAS nr 107-03-9, 98% fra Merch-Schuhardt

2.3 Syntese og analyse

En svakt gul løsning av fenylarsensyre, PhAs(O)(OH)_2 , (15 mg, $7,4 \times 10^{-5}$ mol) og tørr tionylklorid, SOCl_2 (1,5 ml, 2,4 mol), ble varmet opp til 55 – 60 °C i 2,5 timer under tørre betingelser (4), se figur 2.1. Løsningen ble ristet ved jevne mellomrom. Temperaturen ble senket til ca. 40 °C og stod natta over uten risting. Synteseblandingen hadde da blitt oransje farget.



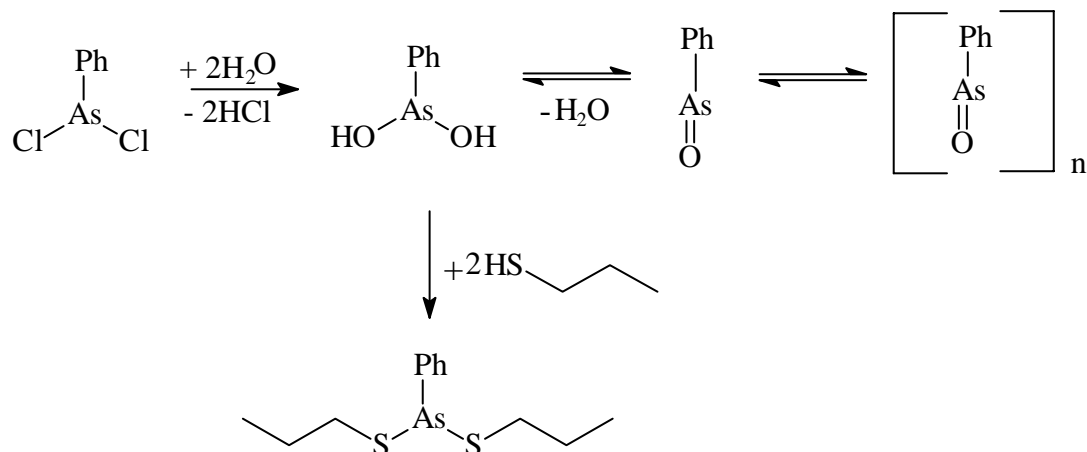
Figur 2.1 *Dannelse av fenyldiklorarsen*

Uttak av prøver, med og uten derivatisering med 1-propantiol (1-PT), til GC-MS analyse fant sted ved flere anledninger i denne perioden:

Etter 1 time: 1 µl løsning i 10 ml diklormetan og 1 µl løsning i 10 ml diklormetan med 0,1 % 1-PT (15 min på ristemaskin).

Etter 2,5 time: 1 µl løsning i 1 ml diklormetan og 1 µl løsning i 1 ml diklormetan med 0,1 % 1-PT (15 min på ristemaskin).

Etter 24 timer: 5 µl løsning i 1 ml diklormetan og 5 µl løsning i 1 ml diklormetan med 0,1 % 1-PT (15 min på ristemaskin). Det ble også tatt ut 5 µl løsning i 1 ml vann som ble ekstrahert med 1 ml diklormetan med 0,1 % 1-PT (15 min på ristebord). Diklormetanekstraktet ble analysert.



Figur 2.2 Hydrolyse av fenyldiklorarsen samt reaksjon med 1- propantiol

Opparbeiding av fenyldiklorarsen ble ikke gjort. Det var viktig at blandingen ble analysert straks, for fenyldiklorarsen hydrolyserer lett når vann er tilstede. Hydrolyse og reaksjon med 1-propanthiol er vist i figur 2.2.

3 RESULTAT OG DISKUSJON

Etter 1 og 2,5 timer var ingen av de forventede forbindelsene dannet.

Tabell 3.1 og 3.2 viser observerte forbindelser i reaksjonsblanding etter 24 timer.

<p>1</p>	<p>2</p>	<p>3</p>	<p>4</p>	<p>5</p>
<p>6</p>	<p>7</p>	<p>8</p>	<p>9</p>	<p>10</p>

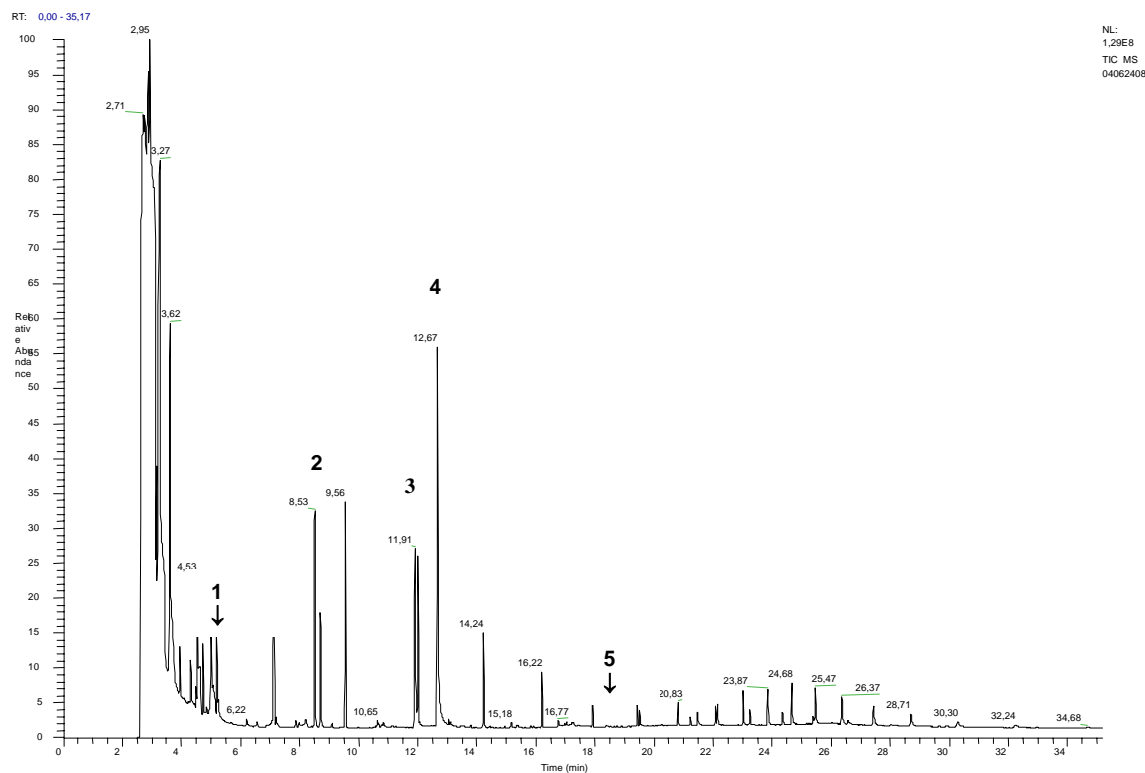
Tabell 3.1 Struktur av forbindelser som er funnet i synteseblandingen løst i DCM (1-5) og derivatisert med 1-PT (6-10)

Løsemiddel/ derivatiseringsreagens	Forbindelse				
DCM	1 MW 180 RI 852	2 MW 172 RI 1067	3 MW 176 RI 1289	4 MW 222 RI 1343	5 MW 264 RI 1820
DCM + 1-PT	6 MW 214 RI 1583	7 MW 262 RI 1725			
Vann Ekstrahert med DCM +1-PT	8 MW 300 RI 1885	9 MW 302 RI 2002	10 MW 304 RI 2104		

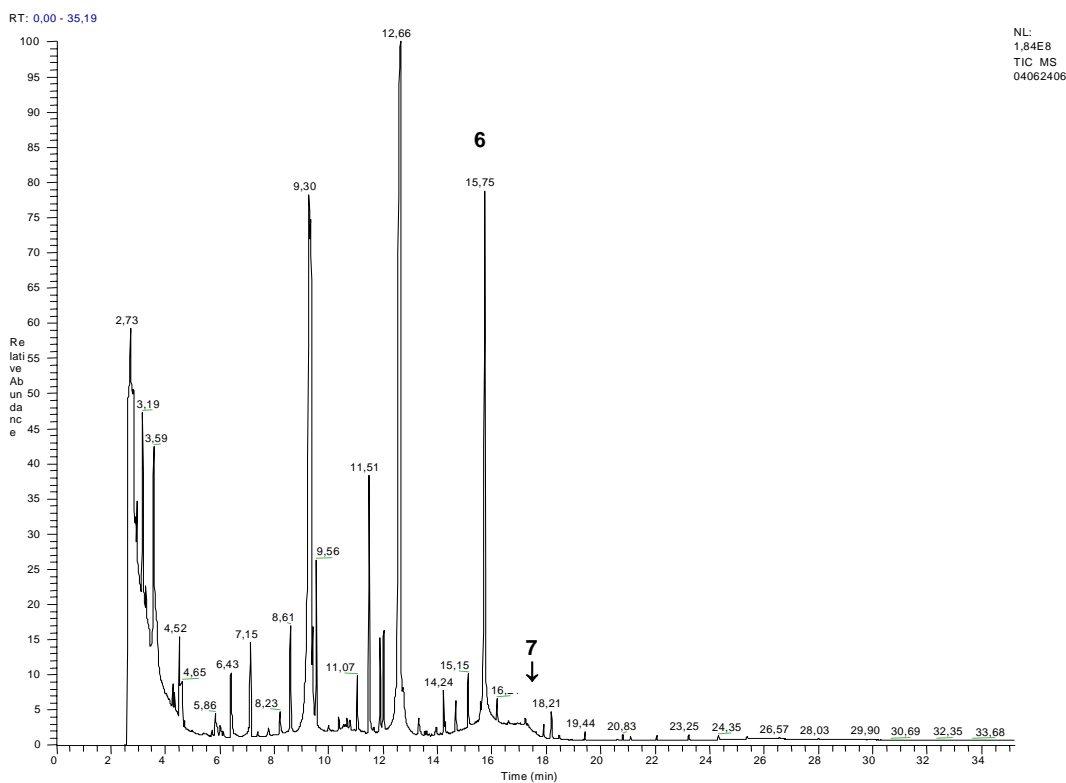
Tabell 3.2 Forbindelser i synteseblandingen funnet etter 24 timer (med molekylvekt (MW) og retensjonsindeks (RI))

Den største toppen i kromatogrammet der blandingen var fortynnet i diklormetan (figur 3.1) var forbindelsen vi ønsket å syntetisere, fenyldiklorarsen (**4**) (MS-spektrum er vist i figur 3.8). Arsentriklorid (**1**) (MS-spektrum i figur 3.4) og små mengder av clark I (**5**) (MS-spektrum i figur 3.9) var også tilstede, samt benzensulfonylchlorid (**3**) (MS-spektrum i figur 3.7). To ukjente forbindelser (**2a** og **b**) som har nesten identiske MS-spektra er vist i figurene 3.5 og 3.6.

De andre store toppene i kromatogrammet i figur 3.1 kommer trolig fra septumet i prøveglasset som tionylchlorid har reagert med.

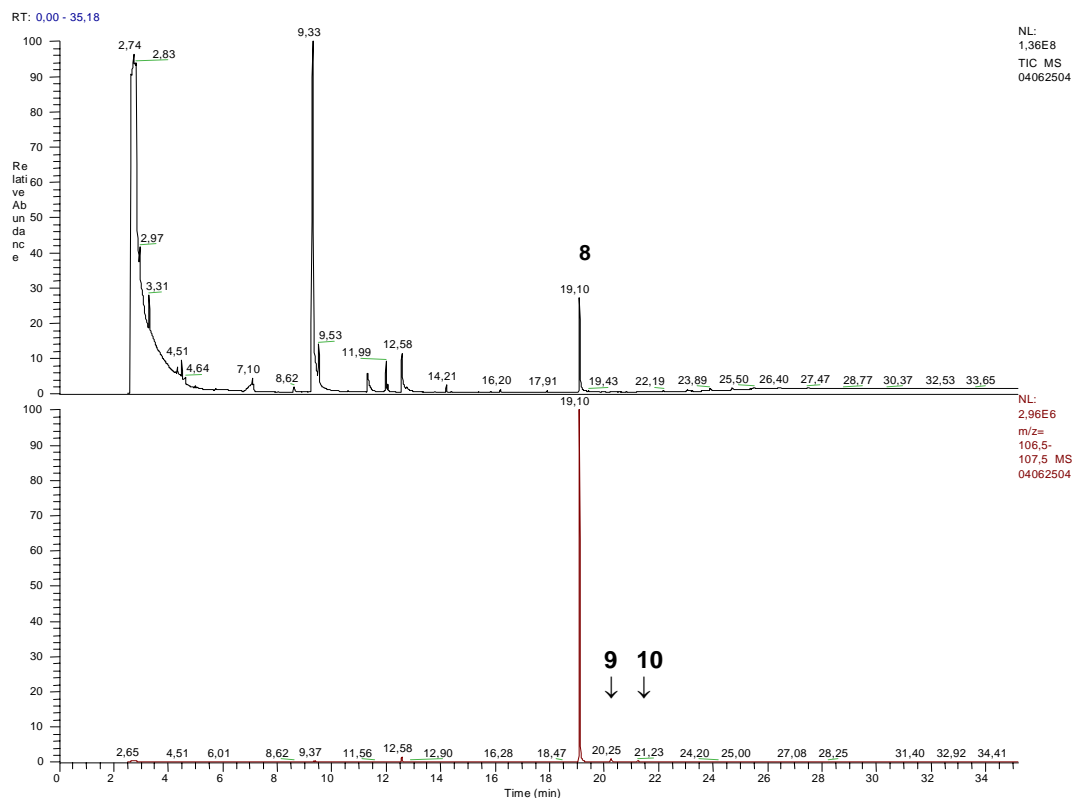


Figur 3.1 Kromatogram av synteseblandingen løst i DCM. **1** ($R_t=5,20$ min), **2a** ($R_t=8,53$), **2b** ($R_t=8,71$ min), **3** ($R_t=11,88$ min), **4** ($R_t=12,67$ min), **5** ($R_t=18,39$ min)



Figur 3.2 Kromatogram av synteseblandingen som er derivatisert med 1-PT i DCM
6 ($R_t=15,76$ min), 7 ($R_t=17,42$ min)

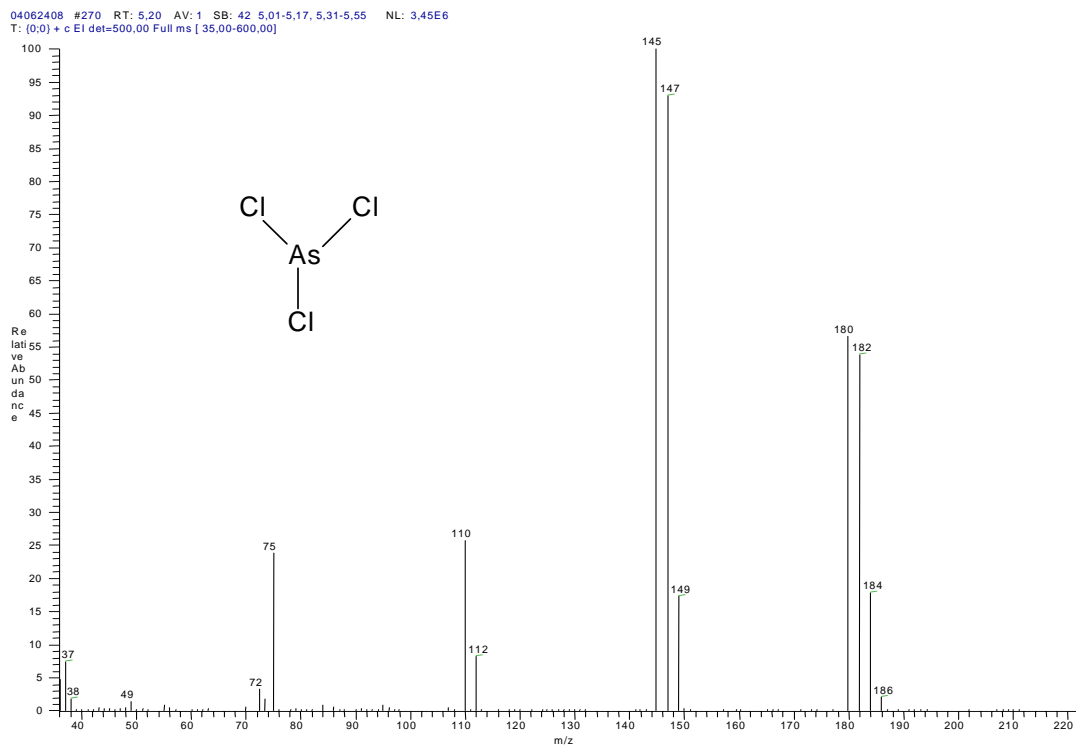
Ved direkte derivatisering av blandingen med 1-PT i diklormetan (figur 3.2), ble $C_3H_7AsS_3$ (**6**) (MS-spektrum i figur 3.10) funnet som en stor topp i kromatogrammet. I tillegg var det en svak topp av $C_9H_{12}AsClS$ (**7**) (MS-spektrum i figur 3.11) som også inneholdt en annen forbindelse med fragmentionene m/z 302, 259 og 227. Ved MS/MS-analyse gir fragmentet med masse m/z 302 datter-ionene m/z 259 og 227, 217, 185, 150 og 107 mens m/z 262 gir datter-ionene m/z 219, 184, 152, 123, 110 og 107.



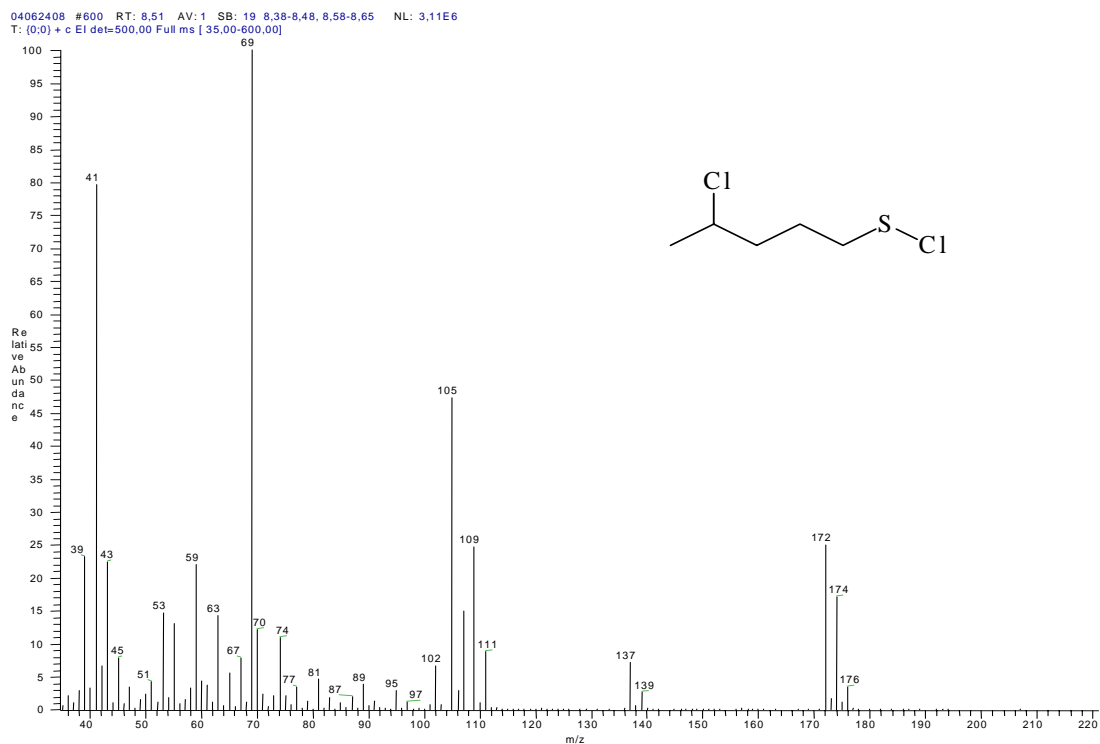
Figur 3.3 Kromatogram (TIC og spesifikk masse 107) av synteseblandingen løst i vann og deretter ekstrahert med DCM med 1-PT. **8** ($R_t=19,10$ min), **9** ($R_t=20,25$ min), **10** ($R_t=21,23$ min)

I blandingen som var løst i vann og så ekstrahert med diklormetan tilsatt 0,1% 1-PT (figur 3.3), var tritiopropylarsen (**8**) (MS-spektrum i figur 3.12) den største toppen av arsenforbindelsene. Fenylditiopropylarsen (**9**) (MS-spektrum i figur 3.13) og tiopropylderivatet av clark I (**10**) (MS-spektrum i figur 3-14) var små topper i det samme kromatogrammet.

Overskudd av derivatiseringsreagenset kan sees i form av flere topper i kromatogrammene i figurene 3.2 og 3.3.

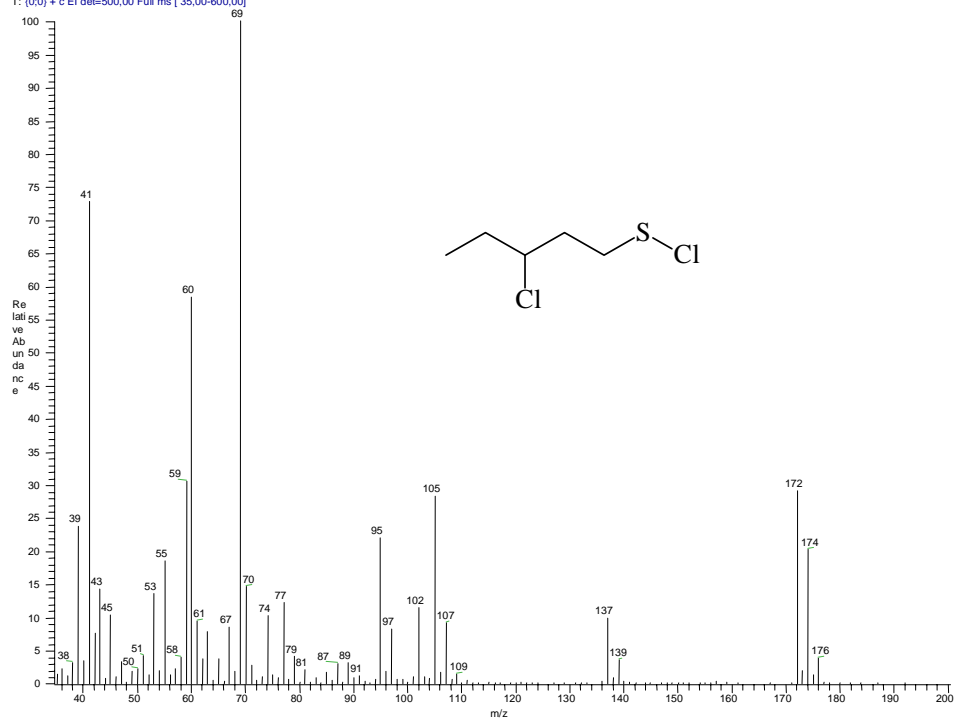


Figur 3.4 Spektrum av AsCl_3 (**1**) (MW=180)



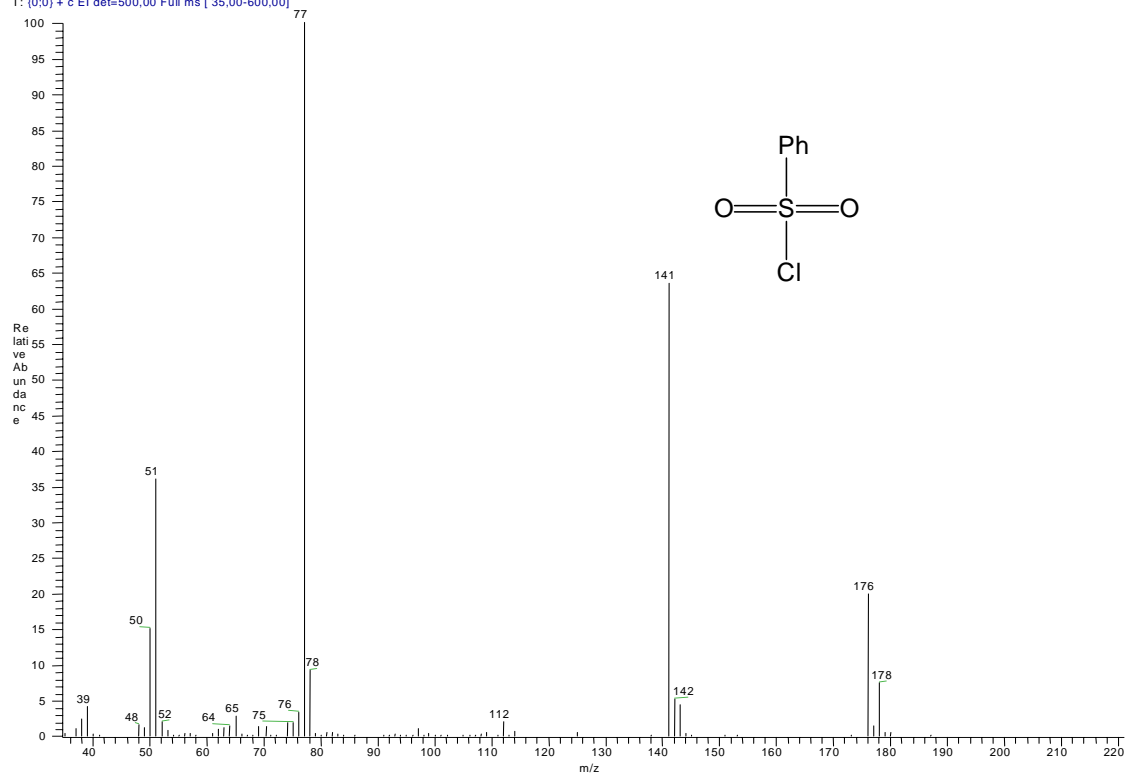
Figur 3.5 Spektrum av $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SCL}_2$ (**2a**) (MW=172)

04062408 #619 RT: 8,70 AV: 1 SB: 9 8,65-8,68, 8,76-8,80 NL: 1,39E6
T: (0,0) + c EI det=500,00 Full ms [35,00-600,00]



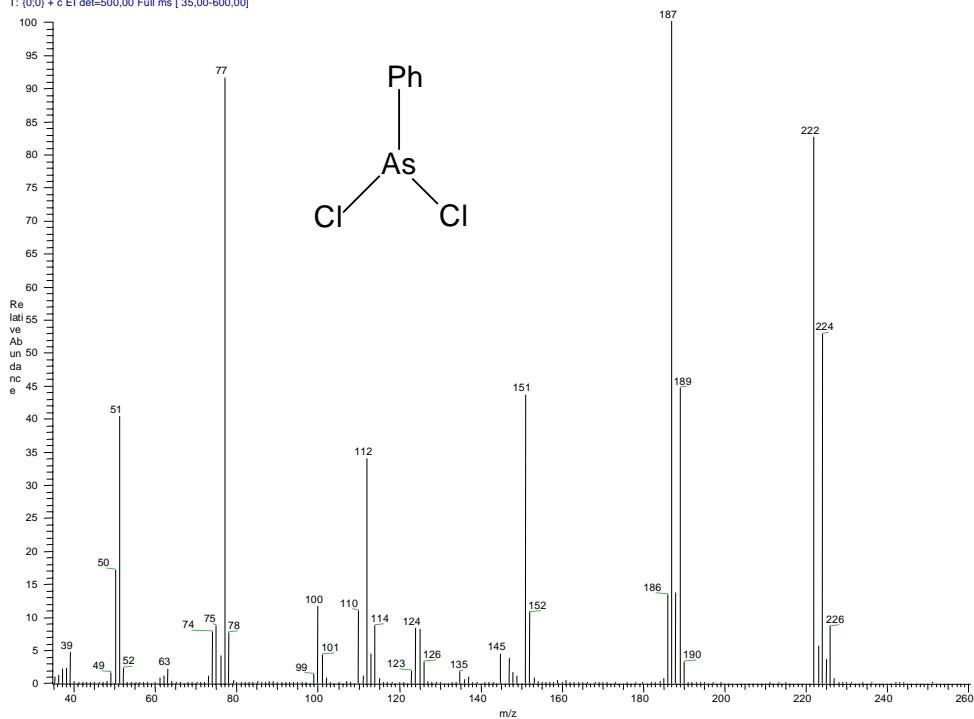
Figur 3.6 Spektrum av $C_5H_{10}SCl_2$ (**2b**) (MW=172)

04062408 #938 RT: 11,89 AV: 1 SB: 25 11,71-11,87, 11,99-12,06 NL: 3,28E6
T: (0,0) + c EI det=500,00 Full ms [35,00-600,00]



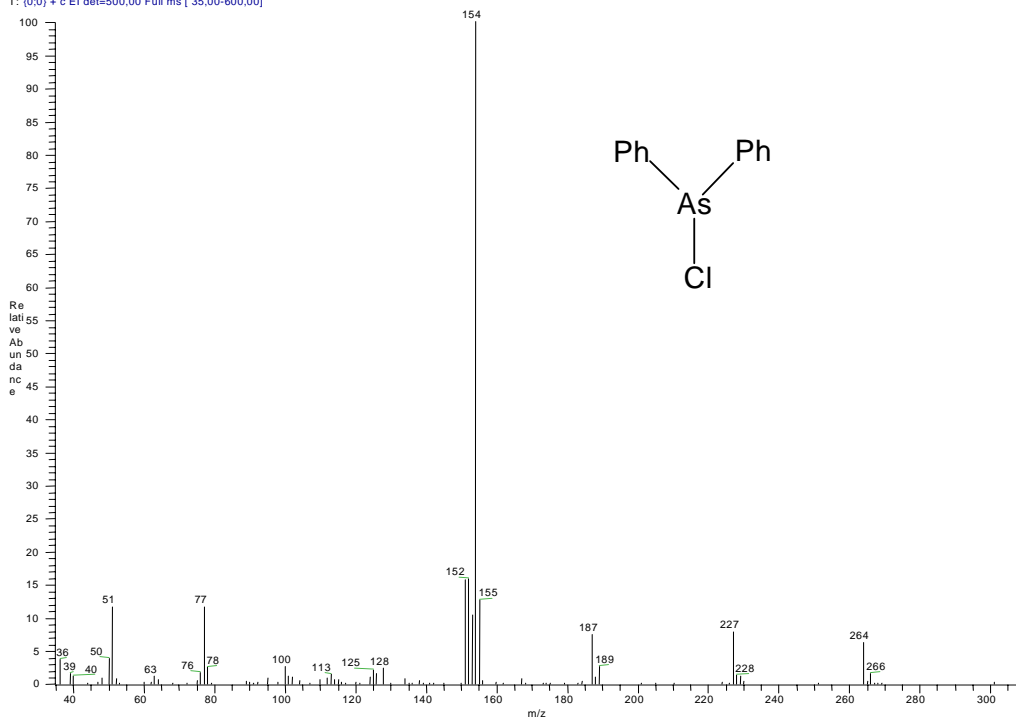
Figur 3.7 Spektrum av $PhSO_2Cl$ (**3**) (MW=176)

04062408 #1014 RT: 12.65 AV: 1 SB: 20 12.53-12.62, 12.79-12.88 NL: 3.38E6
T: (0,0) + c EI det=500,00 Full ms [35,00-600,00]

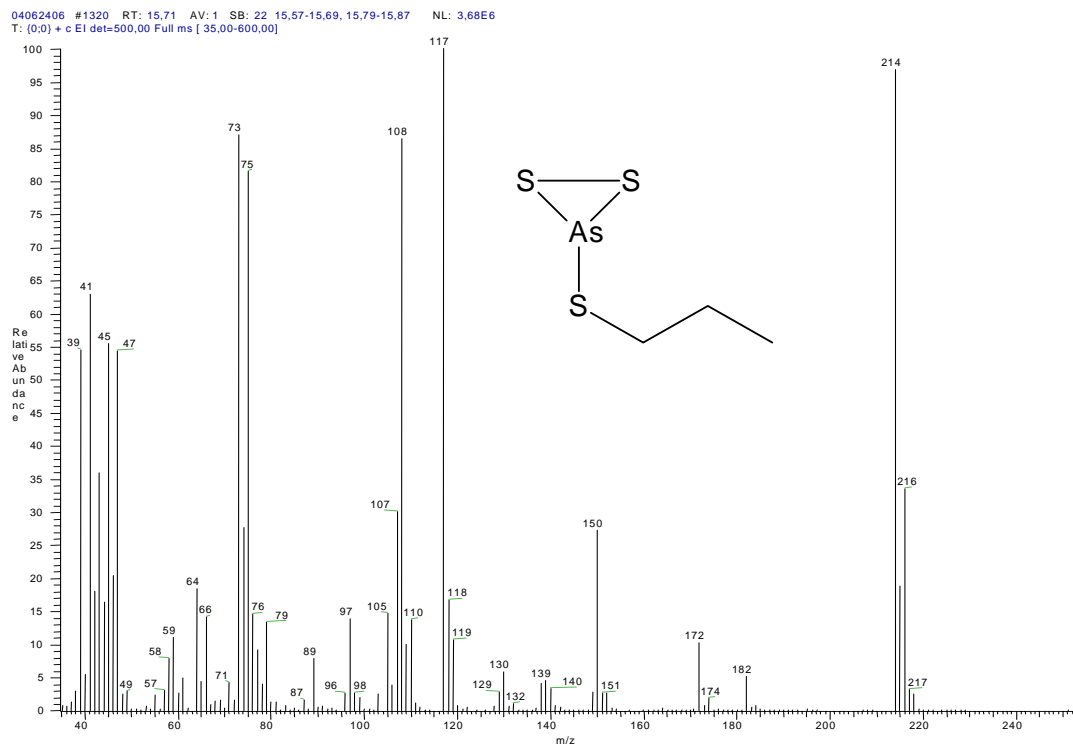


Figur 3.8 Spektrum av PhAsCl₂ (4) (MW=222)

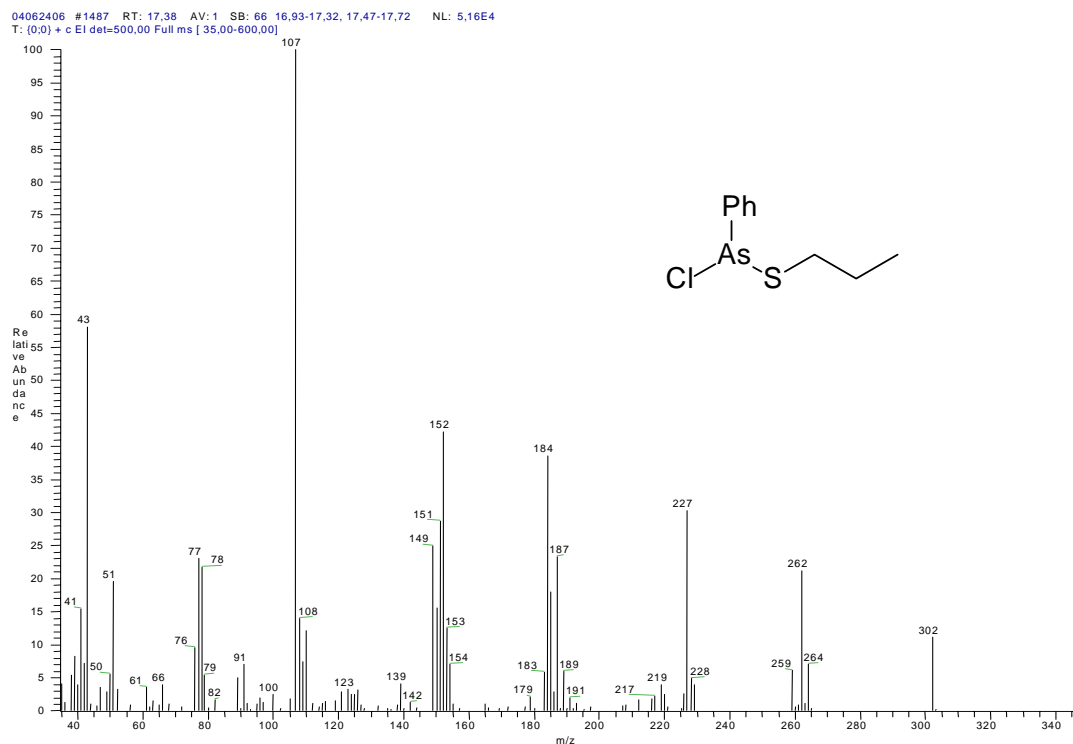
04062408 #1588 RT: 18.39 AV: 1 SB: 25 18.27-18.34, 18.50-18.66 NL: 1.24E5
T: (0,0) + c EI det=500,00 Full ms [35,00-600,00]



Figur 3.9 Spektrum av clark I (5) (MW=264)

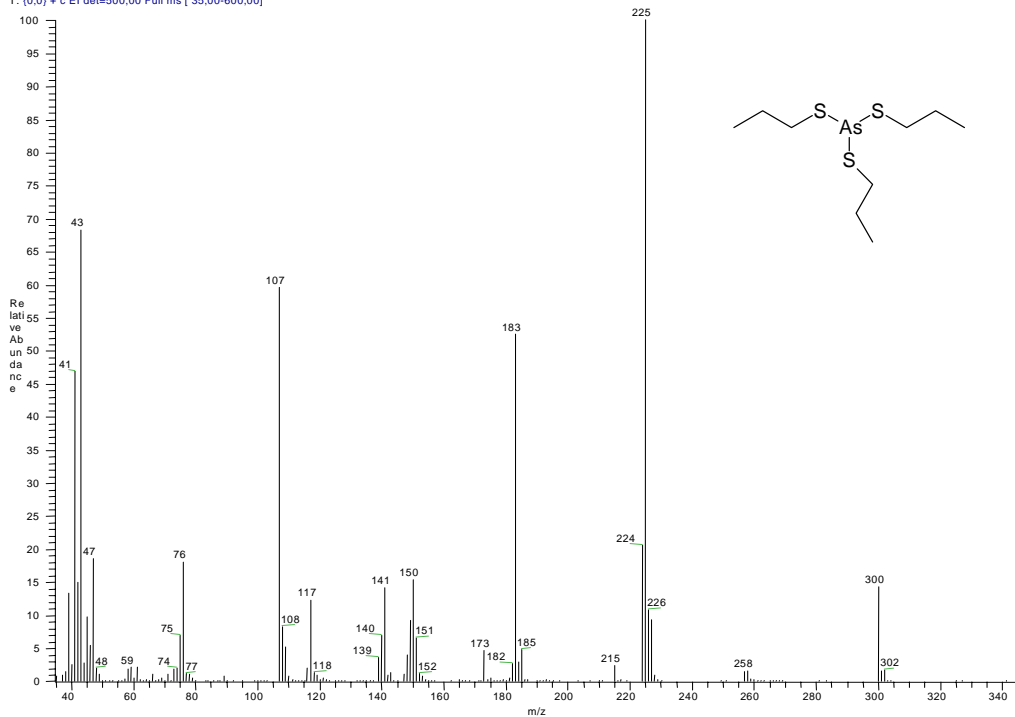


Figur 3.10 Spektrum av $C_3H_7AsS_3$ (**6**) (MW=214) (Massefragmentene m/z 117 og 182 kommer muligens fra en annen forbindelse. Ved MS/MS-analyse gir m/z 214 ikke disse ionene)



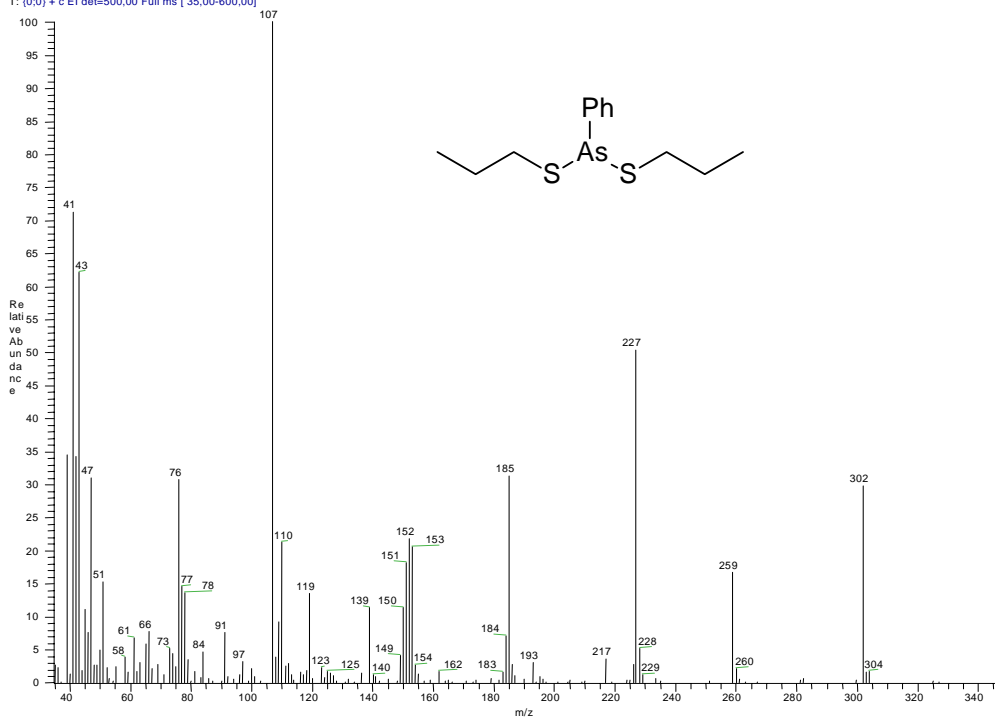
Figur 3.11 Spektrum av $C_9H_{12}AsClS$ (**7**) (MW=262)

04062504 #1657 RT: 19,08 AV: 1 SB: 17 18,97-19,05, 19,19-19,26 NL: 5,92E5
T: (0,0) + c EI det=500,00 Full ms [35,00-600,00]

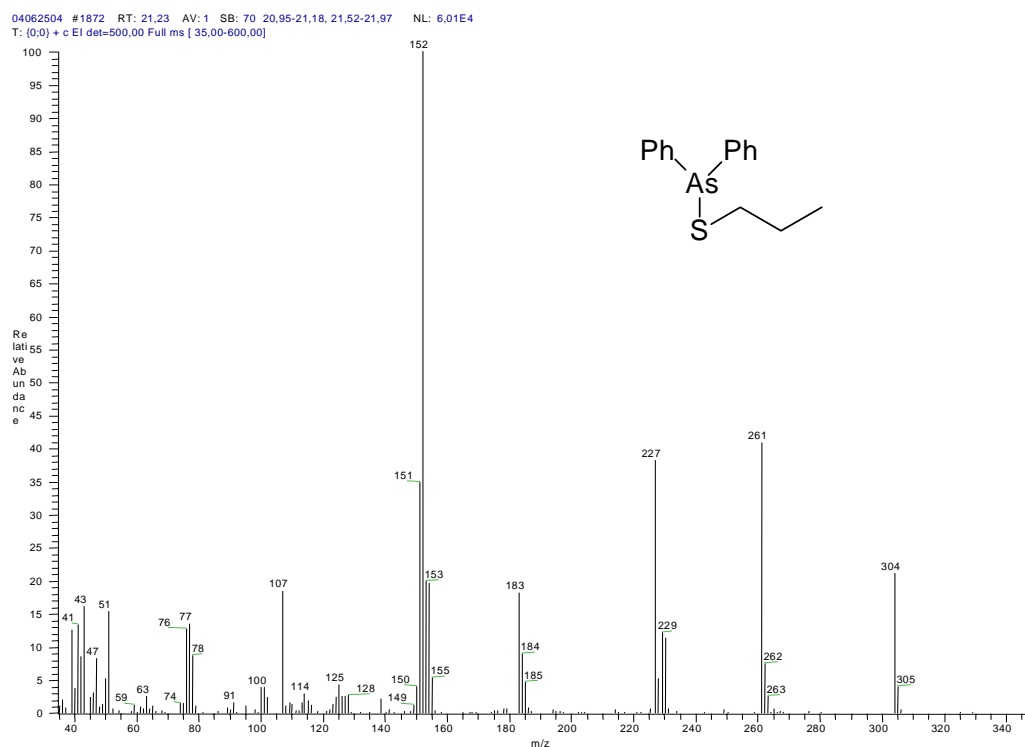


Figur 3.12 Spektrum av $\text{As}(\text{SC}_3\text{H}_7)_3$ (8) ($\text{MW}=300$)

04062504 #1774 RT: 20,25 AV: 1 SB: 49 20,02-20,23, 20,37-20,63 NL: 2,26E4
T: (0,0) + c EI det=500,00 Full ms [35,00-600,00]



Figur 3.13 Spektrum av $\text{PhAs}(\text{SC}_3\text{H}_7)_2$ (9) ($\text{MW}=302$)



Figur 3.14 Spektrum av $\text{Ph}_2\text{AsSC}_3\text{H}_7$ (**10**) ($MW=304$)

4 KONKLUSJON

I de opparbeidede sedimentprøver fra Skagerrak ble det funnet clark I og trifenyarsen da prøvene ble ekstrahert med diklorometan. Vi vet at tyskerne hadde produsert arsenolje (som er en blanding av clark I, trifenyarsen, fenyldiklorarsen og arsen triklorid) i løpet av 2. verdenskrig og som antas har blitt dumpet i Skagerrak. Fenyldiklorarsen og arsen triklorid ble ikke funnet i de opparbeidede sedimentprøvene som var ekstrahert med diklorometan (2). Imidlertid ble disse forbindelsene funnet i de opparbeidede prøvene som var derivatisert med propantiol (5). Fenyldiklorarsen og arsen triklorid hydrolyserer lett og kan derfor ikke analyseres direkte på GC-MS. Derivatisering med tioler gir stabile forbindelser som kan analyseres GC-MS. For å bekrefte dette funnet ble fenyldiklorarsen syntetisert ved at fenylarsensyre ble varmet opp til 55 – 60 °C sammen med tionylklorid. Ved analyse av synteseblandingen fant vi i tillegg til fenyldiklorarsen (**4**) blant annet arsen triklorid (**1**) og clark I (**5**). Derivatisering av synteseblandingen med 1-propantiol ga blant annet fenylditiopropylarsen (**9**). Det kan bekreftes fra analysene i denne rapporten at Skagerrakprøvene har inneholdt fenyldiklorarsen, men at denne forbindelsen har hydrolysert. Av de derivatiserte prøvene fra Skagerrak stemmer også MS-spektra og retensjonsindeks med forbindelsene **6**, **7**, **8**, og **10**.

Litteratur

- (1) Tørnes, John Aa, Blanch Jan H, Wedervang, Tor I, Andersen, Arne G, Opstad, Aase M (1989): Undersøkelse av skipsvrak inneholdene kjemisk ammunisjon senket i norske farvann etter andre verdenskrig, FFI/RAPPORT-89/6007
- (2) Tørnes, John Aa, Voie, Øyvind A, Ljønes, Marita, Opstad, Aase M, Bjerkeseth, Leif H, Hussain, Fatima (2002): Investigation and risk assessment of ships loaded with chemical ammunition scuttled in Skagerrak, FFI/RAPPORT-2002/04951
- (3) Stock T (1996): Sea-Dumped Chemical Weapons and the Chemical Weapons Convention; Sea-Dumped Chemical Weapons: Aspects, Problems and Solutions (Ed A V Kaffka), NATO ASI Series 1/7, 49-66.
- (4) Shivram S Garje and Vimal K Jain (1996): Synthesis and Characterization of Organoarsenic(III) dialkylthiophosphates, *Main Group Metal Chemistry* **19**, 6, 355-359.
- (5) John Aasulf Tørnes, Aase Mari Opstad, Bjørn Arne Johnsen (2004): Artikkel insendt for publikasjon med tittelen: Determination of organoarsenic warfare agents in sediment samples from Skagerrak by gas chromatography - mass spectrometry.