Strahleninduzierte freie Radikale in phosphororganischen Verbindungen II *

Struktur freier Radikale in Trichlorphon nach Röntgenbestrahlung bei Zimmertemperatur

Structure of Free Radicals in Trichlorphon X-Irradiated at Room Temperature

G. LASSMANN, W. DAMERAU und KH. LOHS

Institut für Biophysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Buch

(Z. Naturforsch. 24 b, 1375—1380 [1969]; eingegangen am 9. Juni 1969)

The structure of radicals in X-irradiated polycrystalline phosphonic acid esters (trichlorphon-type) and trichlorphon single crystals has been investigated by ESR. At room temperature in trichlorphon the radical $(\text{RO})_2 > \text{P}(\text{O}) - \text{CHOH} - \dot{\text{C}}\text{Cl}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) is formed by removal of a chlorine atom. The g -factor is 2,010 and the hyperfine parameters are $a_{\text{H}}^{\beta} = 7 \pm 0,5 \text{ G}$ for the isotropic β -proton and $a_{\text{Cl}} = 7 - 14 \text{ G}$ for the two anisotropic chlorine atoms.

The structure of this radical type is not influenced by a substitution of the methyl groups by larger alkyl groups ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 , C_4H_9 etc.). ESR-spectra of some other irradiated insecticides are described.

Difficulties in the analysis of ESR spectra of aliphatic radicals with chlorine-hyperfine structure (especially quadrupole-effects) are discussed.

In der Reihe der technisch bedeutsamen chlor-substituierten Phosphonsäuren kommt dem *O,O*-Dimethyl-[1-hydroxy-2.2.2-trichloräthyl]-phosphonsäureester (Trichlorphon, Dipterex, Neguvon) als Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel besonderes wirtschaftliches Interesse zu. Dementsprechend haben diese Verbindung und eine Reihe ihrer Derivate in den letzten Jahren wachsende wissenschaftliche Aufmerksamkeit gefunden. Die Aufklärung der chemisch oder physikalisch bedingten Metabolisierung dieser Verbindungen ist für Stabilitätskriterien und damit für die Einsatzoptimierung in der Landwirtschaft und im Veterinärwesen von großer praktischer Bedeutung.

Im Rahmen von Untersuchungen über Struktur-Wirkungs-Beziehungen haben wir systematische ESR-Untersuchungen zur Radikalbildung in dieser Verbindungsklasse begonnen. Über Radikalausbeuten, Radikalkinetik und Radikalstabilisierungs-Mechanismen der strahleninduzierten freien Radikale in Trichlorphon und strukturell ähnlichen Phosphonsäureestern gibt die 1. Mitteilung Aufschluß¹.

In der vorliegenden Mitteilung wird über die Radikalstruktur in bestrahltem Trichlorphon und einer Reihe analoger Phosphonsäureester berichtet.

Experimentelles

1. Probenpräparation und Bestrahlung

Die verwendeten polykristallinen Phosphonsäureester wurden in evakuierten (10^{-3} Torr) dünnwandigen Glasröhrchen abgeschmolzen. Nach der Bestrahlung wurde das leere Ende des Röhrchens ausgeheizt und die Substanz in dieses Ende umgeschüttet und im ESR-Spektrometer gemessen. Zur Bestrahlung diente die 1,5-MV-Röntgenquelle des Institutes für Biophysik, mit der Dosis-Leistungen von 10^6 rad/min erzielt werden können. Die Bestrahlungsdosen betrugen $5 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^7$ rad. Die Spektrenstruktur war in diesem Bereich dosisunabhängig. Höhere Bestrahlungsdosen wurden nur in bestimmten Fällen verwendet, um eine bessere Auswertung insbesondere der schwachen Flankenlinien zu erreichen.

2. ESR-Meßtechnik

Die ESR-Spektren wurden mit einem empfindlichen 20-MHz-Superheterodyn-Spektrometer ($1 \cdot 10^{11}$ Spins/Gauß) im X-Band bei extrem geringen Mikrowellenleistungen³ wahlweise als 1. oder 2. Ableitung aufgenommen. Als Resonator stand ein zylindrischer H_{011} -Typ zur Verfügung. Einkristallmessungen wurden an einem Zweikreis-Goniometer aus Teflon durchgeführt⁴.

Zur Festlegung des Feldmaßstabes und zur Bestimmung des g -Faktors wurde eine dünne Kapillare mit wäßriger Peroxylamindisulfonat-Lösung zusammen mit der betreffenden Probe im Resonator angebracht.

* 1. Mitt. s. I. c. 1.

¹ G. LASSMANN, W. DAMERAU u. KH. LOHS, Z. Naturforsch. 23b, 771 [1968].² G. LASSMANN, W. DAMERAU u. KH. LOHS, Z. Naturforsch., 24b, 1381 [1969].³ N. KLIMES, G. LASSMANN u. J. SCHMIDT, Exp. Techn. Physik XVI, H. 4/5, 316 [1968].⁴ N. KLIMES, G. LASSMANN, unveröffentlicht.

Ergebnisse

1. ESR-Spektren von polykristallinem Trichlorphon

Im ESR-Spektrum des Trichlorphons (Abb. 1) sind bei Zimmertemperatur 14 Linien zu erkennen. Sie bestehen aus einem Septett (1:2:3:4:3:2:1)

Abb. 1. ESR-Spektrum von röntgenbestrahltem polykristallinem Trichlorphon bei Zimmertemperatur (2. Ableitung).

Abb. 2. ESR-Spektren von röntgenbestrahlten Trichlorphon-Homologen bei Zimmertemperatur (1. Ableitung).

mit einer Aufspaltung von 15 G, das durch eine Dublettaufspaltung von 6,6 G verdoppelt ist (s. auch Abb. 2 Nr. 1). Der *g*-Faktor beträgt 2,0094. Zur Unterstützung der Spektreninterpretation wurde eine in den OH-Positionen zu 50% deuterierte Trichlorphonprobe bestrahlt und gemessen. Das zugehörige ESR-Spektrum ist mit dem der nichtdeutierten Probe in allen Details identisch.

2. ESR-Spektren von Trichlorphon-Derivaten

Von 10 Phosphonsäureestern und einigen strukturell verwandten Verbindungen wurden Pulver-Spektren bei Zimmertemperatur aufgenommen. Abb. 2 zeigt ESR-Spektren von Derivaten des Trichlorphons. Man erkennt, daß innerhalb dieser Homologenreihe sowohl die *g*-Faktoren, als auch die Spektrstruktur (HfS) auffallend mit dem Spektrum des Trichlorphons übereinstimmen. Bei Verbindung Nr. 4 und 6 (n-Butyl und sek.-Butyl) ist ein weiterer Radikaltyp mit *g* = 2,0032 überlagert.

Abb. 3 gibt die ESR-Spektren zweier Phosphonsäureester wieder, die beide zwei Methoxygruppen enthalten, jedoch vom Trichlorphon z. T. erheblich abweichende Strukturen besitzen. Während Verbindung Nr. 9 ein mit dem Trichlorphon (Nr. 1) identisches Spektrum ergibt, zeigt die andere (Nr. 10) ein von Trichlorphon deutlich verschiedenes ESR-Spektrum.

Abb. 3. ESR-Spektren von röntgenbestrahlten Derivaten des Trichlorphons und von Chloralhydrat bei Zimmertemperatur (1. Ableitung).

Vergleichsweise wurden zwei schwefelhaltige insektizide Phosphorsäureester mit zwei Methoxygruppen untersucht. Dimethoat ergab ein von Trichlorphon abweichendes asymmetrisches Spektrum ($g = 2,01$), das vermutlich von einem Schwefelradikal herrührt. Methylparathion zeigte eine einzelne breite Linie ohne aufgelöste Struktur mit $g = 2,006$, aus der zu entnehmen ist, daß das unpaarige Elektron in der Nitrophenylgruppe lokalisiert ist. Im Rahmen von ESR-Untersuchungen an elektrolytisch reduzierten Phosphorsäureestern⁵ fanden wir vom Methylparathion ein Radikal mit einer aufgelösten Hyperfeinstruktur der Kerne der Nitrophenylgruppe und des Phosphors.

Das Spektrum des strukturell dem Trichlorphon „verwandten“ Chloralhydrats (Abb. 3 Nr. 11) zeigt hinsichtlich g -Faktor und Struktur Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Trichlorphons.*

3. Trichlorphon-Einkristall

Zur genaueren Bestimmung der Radikalstruktur wurden Trichlorphon-Einkristalle aus Benzol hergestellt. Die Kristallsymmetrie ist rhombisch mit $a = 8,96 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 18,60 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $c = 5,80 \pm 0,02 \text{ \AA}$, die Raumgruppe ist $P2_12_12_1$ mit 4 Molekülen pro Einheitszelle⁶. Die Kristalle wurden mit $3 \cdot 10^7 \text{ rad}$ röntgenbestrahlt und ergaben bei Abmessungen von $1 \cdot 2 \cdot 4 \text{ mm}$ im X-Band ausreichend intensive ESR-Spektren. Da der Luftsauerstoff keinen Einfluß auf die Spektrengestalt hat¹, konnten die Messungen ohne besondere Vorkehrungen an der Luft durchgeführt werden. In allen drei Ebenen (ab, bc, ac)

Abb. 4. Kristallform und Achsenlagen eines Trichlorphon-Einkristalls.

(Abb. 4) wurden in 15° -Abständen ESR-Spektren aufgenommen.**

Die in den drei Hauptrichtungen (1,0,0), (0,1,0) und (0,0,1) aufgenommenen ESR-Spektren sind z. T. erheblich asymmetrisch und nur wenig besser aufgelöst als in der polykristallinen Probe. Die Kristalle hatten gut ausgeprägte Flächen und der Justierfehler lag unter 5° . Die komplizierten linienreichen Spektren (10–20 Linien) zeigen stark winkelabhängige Intensitätsverhältnisse und ermöglichten nur in einigen wenigen Richtungen eine Linien-

Abb. 5. ESR-Spektren eines röntgenbestrahlten Trichlorphon-Einkristalls bei Zimmertemperatur, A: in Richtung $(\sin 37^\circ, 0, \cos 37^\circ)$, B: in Richtung $(\sin 15^\circ, \cos 15^\circ, 0)$.

* Die insektiziden Verbindungen DDT und DDD, die zwar keine Phosphorsäureester sind, jedoch ebenfalls Chlor enthalten, ergaben wie auch Triphenylphosphat breite symmetrische Linien von 24 G bzw. 20 G Linienbreite.

** Frau HÄHNERT vom Institut für Mineralogie der Humboldt-Universität danken wir für die Bestimmung der Kristalldaten und Achsenlagen des Trichlorphon-Einkristalls.

zuordnung (Abb. 5). Auch in diesen Richtungen gibt es noch Unsymmetrien der Linienabstände und Intensitätsverhältnisse. Wegen dieser Schwierigkeiten bei der Linienzuordnung war eine Bestimmung der Tensor-Hauptwerte der Hyperfeinstruktur nicht möglich. Abb. 5 zeigt zwei Einkristall-Spektren, die jeweils als verdoppeltes Septett aufzufassen sind. Die nahezu isotrope Dublettaufspaltung beträgt etwa 7 Gauß (s. auch Abb. 1), während die Septettaufspaltung anisotrop ist und zwischen 7 und 14 Gauß variiert. Das Auftreten von Orientierungen mit geringeren Septettaufspaltungen als 14 G erklärt das statistisch stärkere Gewicht des Mittelteils des polykristallinen Spektrums gegenüber den Flankenkomponenten.

Die g -Faktoren liegen durchweg über dem Wert des freien Elektrons und variieren in folgenden Grenzen:

$$\begin{aligned} ab\text{-Ebene} &: 2,0086 - 2,0099, \\ ac\text{-Ebene} &: 2,0089 - 2,0103, \\ bc\text{-Ebene} &: 2,0086 - 2,0114. \end{aligned}$$

Da die Anisotropie nur gering ist und die Unsymmetrien der Spektren die g -Faktor-Messung erschwert, konnten auch die Hauptwerte des g -Tensors nicht ermittelt werden.

Diskussion

1. Radikalstruktur in Trichlorphon

Die in Abb. 2 gezeigten ESR-Spektren der Alkylhomologen des Trichlorphons gleichen sich sowohl hinsichtlich der Gesamtbreite, der HfS-Aufspaltung, der Spektrengestalt und des g -Wertes*. Daraus wird geschlossen, daß bei allen Substanzen 1–8 trotz unterschiedlicher Substituenten ein einheitlicher Radikaltyp vorliegt, der sicher nicht in den Alkoxygruppen, sondern in dem Molekülteil lokalisiert ist, der in allen 8 Verbindungen auftritt ($>P(O) - CHOH - CCl_3$). Wird diese Gruppe jedoch durch Substitution verändert – bei gleichen Methoxygruppen der betrachteten Verbindung –,

so ergeben sich völlig andere Spektren. Lediglich Substanz Nr. 9, bei der die ($>CH - CCl_3$)-Gruppe im Vergleich zu Nr. 10 unverändert vorliegt, zeigt das typische Trichlorphonspektrum. Ferner geht daraus hervor, daß das OH-Proton keinen Beitrag zur HfS liefert, wofür ebenfalls das unveränderte Spektrum des in der OH-Gruppe deuterierten Trichlorphons spricht.

Eine Lokalisierung des Radikalelektrons unmittelbar am P-Atom ist auszuschließen, da die in diesem Fall zu erwartende große Dublettaufspaltung von 500–800 G^{7,8} auch bei Registrierung über einen großen Bereich bei einer Reihe von Verbindungen nicht beobachtet wurde.

Die große Anzahl HfS-Linien und der vom freien Elektron erheblich abweichende g -Faktor von 2,010 zwingen zusammen mit den vergleichenden Untersuchungen an analogen Molekülstrukturen zu der Annahme, daß das unpaarige Elektron mit den Chlorkernen der Trichlormethylgruppe in Wechselwirkung stehen muß. Der g -Faktor von 2,010 deutet darauf hin, daß das Elektron am C-Atom der Trichlormethylgruppe und nicht am benachbarten C-Atom lokalisiert ist, denn an chlorhaltigen aliphatischen Radikalen⁹ in Lösung wurden für 2 Cl-Kerne in α -Stellung g -Faktoren von 2,008, für 1 Cl-Atom in α -Stellung $g = 2,006$ und für 2 Cl-Kerne in β -Stellung $g = 2,004$ gefunden.

Der hohe g -Faktor dieses Radikals resultiert aus dem Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung der beiden Cl-Atome. Im Trichlorphon-Einkristall wurden g -Werte von 2,0086–2,0114 gemessen. In bestrahlter fester Monochloressigsäure variiert g bei nur einem α -Cl-Atom zwischen 2,003 und 2,008¹⁰, während in Monobromessigsäure-Einkristallen mit einem α -Br-Atom mit stärkerer Spin-Bahn-Kopplung g -Faktoren von 2,005–2,029¹¹ angegeben werden.

Die beobachtete Septettstruktur mit den Intensitätsverhältnissen 1:2:3:4:3:2:1 (Abbn. 1 und 5) wird der HfS-Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit zwei äquivalenten Chlorkernen mit $I = \frac{3}{2}$ zugeschrieben. Die gemessenen HfS-Kopplun-

* Die Unterschiede bei den Substanzen Nr. 4 und 6 rühren von einem zusätzlichen Radikal beim *n*-Butyl- und sek.-Butyl-Derivat her, das sich mit dem Trichlorphon-Signal überlagert. Das Radikal zeigt für beide Butyl-Derivate das gleiche Spektrum mit einem g -Wert von 2,0032, einen Linienabstand von 11 G und eine Gesamtbreite von 86 G und ist höchstwahrscheinlich in der Butyl-Gruppe lokalisiert.

⁵ Z. BALDIJEW, G. LASSMANN, W. DAMERAU u. KH. LOHS, wird veröffentlicht.

⁶ E. HÖHNE u. KH. LOHS, Z. Naturforschg. **24b**, 1071 [1969].

⁷ A. HORSFIELD, J. R. MORTON u. D. H. WHIFFEN, Molecular Physics **4**, 475 [1961].

⁸ J. R. MORTON, Molecular Physics **5**, 217 [1962].

⁹ K. MÖBIUS, K. HOFFMANN u. M. PLATO, Z. Naturforschg. **23a**, 1209 [1968].

¹⁰ D. POOLEY u. D. H. WHIFFEN, Spectrochim Acta [London] **18**, 291 [1962].

¹¹ J. R. SUTTLE u. R. J. LONTZ, J. chem. Physics **46**, 1539 [1967].

gen von 7 bis 14 Gauß und deren Anisotropie sind typisch für Chlor-Hyperfeinstrukturen. An chlorhaltigen aliphatischen Radikalen in fester Matrix sind uns nur zwei Arbeiten über Dichloracetamid¹² und Monochloressigsäure¹⁰ bekannt geworden. Die HfS von α -ständigen Cl-Atomen ist stark anisotrop und liegt zwischen 3 und 14 G¹² bzw. zwischen 6,4 und 19,6 G¹⁰, was mit unseren Messungen gut verträglich ist.

Die nahezu isotope Dublettaufspaltung von 7 G wird dem β -Proton zugeschrieben, so daß sich nach Röntgenbestrahlung bei Zimmertemperatur folgende Radikalstruktur ergibt:

Chemisch-analytisch wurde ferner nachgewiesen, daß bei der Radiolyse Cl-Atome abgetrennt werden, was die vorgeschlagene Radikalstruktur unterstützt.

OH-Protonen- bzw. P-HfS wurde nicht beobachtet. OH-Kopplungen sind in polykristallinen Festkörpern nur in Ausnahmefällen nachweisbar¹³. P-Kopplungen über 2 σ -Bindungen wurden bisher nur über ein O-Atom beobachtet¹⁴ und müßten im vorliegenden Radikal kleiner als die Linienbreite von 4 G sein.

Die angegebene Radikalstruktur ist auch in guter Übereinstimmung mit einem Radikal, das bei der Einwirkung von OH-Radikalen auf Trichlorphon in wäßriger Phase entsteht¹⁵.

Das zum Vergleich untersuchte strukturähnliche Chloralhydrat (Abb. 3) zeigt ein dem Trichlorphon sehr ähnliches Spektrum mit $g = 2,011$. Aus Gründen der Molekülstruktur und des g -Faktors wird für Chloralhydrat auf ein ähnliches Radikal wie im Trichlorphon geschlossen, d. h. ein Radikal mit einer CCl_2 -Gruppierung.

Die ebenfalls strukturverwandten Verbindungen DDT und DDD ergeben beide eine etwa 24 Gauß breite symmetrische Einzellinie, was darauf hinweist, daß das ungepaarte Elektron bei diesen beiden Verbindungen ausschließlich in den aromatischen Ringen delocalisiert ist. Die Radikalbildung erfolgt hier nicht an der Trichlormethylgruppe.

2. Zur Auswertung der ESR-Spektren des Trichlorphon-Einkristalls

Wegen der stark anisotropen elektrischen Quadrupolwechselwirkung der Cl-Kerne ($I = \frac{3}{2}$) mit dem ungepaarten Elektronenspin ist die Auswertung von ESR-Spektren chlorhaltiger freier Radikale in fester Phase mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, was auch in l. c.^{10, 11, 12} zum Ausdruck kommt. Chlorhaltige freie Radikale werden durch einen Spinhamiltonoperator

$$\hat{H} = \beta \vec{S} g \vec{H} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} + \vec{I} \cdot \vec{Q} \cdot \vec{I}$$

charakterisiert, in dem der 3. Term die Quadrupolwechselwirkung beschreibt. Ist die Quadrupolwechselwirkung vergleichbar oder größer als die HfS-Aufspaltung, so ergibt die ausführliche Darstellung dieses Terms¹⁶ für den Fall des Chlors ($I = \frac{3}{2}$, $S = \frac{1}{2}$) folgende Spektrungsveränderungen: Die HfS-Linien werden um $\approx \frac{Q^2}{A} \cdot \sin^2 \Theta \cdot \cos^2 \Theta$ verschoben, so daß die Äquidistanz der HfS-Linien verlorengeht und die Linienabstände stark anisotrop werden. Ferner treten zusätzliche Linien (Quadrupol-Linien) zwischen den HfS-Linien von $\Delta M_I = \pm 1$ - und $\Delta M_I = \pm 2$ -Übergängen auf, die für die HfS normalerweise verboten sind. Ihre Intensitäten relativ zu HfS-Übergängen ($\Delta M_I = 0$) sind

$$\text{für } \Delta M_I = \pm 1 \text{ proportional } 3 \frac{Q^2}{A} \sin^2 \Theta \cdot \cos^2 \Theta,$$

$$\text{für } \Delta M_I = \pm 2 \text{ proportional } \frac{3}{4} \frac{Q^2}{A} \sin^4 \Theta$$

und damit stark winkelabhängig (Θ = Winkel zwischen Magnetfeld und Kristallfeldachse bei axialer Symmetrie). Für die Quadrupol-Koppelkonstante von Cl in C-Cl-Bindungen wurde etwa 7 Gauß gefunden^{12, 17}. Unter der Annahme $Q = \frac{A}{2}$ können damit die $\Delta M_I = \pm 1$ -Übergänge bereits $\frac{3}{4}$ der Intensität der HfS-Linien erreichen und damit die Auswertung beträchtlich erschweren.

In der Tat wurden im Trichlorphon-Spektrum starke Anisotropien der Intensitätsverhältnisse und Linienabstände, bedingt durch Quadrupolübergänge, beobachtet. Bei axialer Symmetrie des Kristallfeldes treten nur dann, wenn $H \parallel$ zur Symmetrieachse ($\Theta = 0$) liegt, reine $\Delta M_I = 0$ -Übergänge, also keine

¹² M. KASHIWAGI, Bull. chem. Soc. Japan **39**, 2051 [1966].

¹³ W. DAMERAU, G. LASSMANN u. KH. LOHS, Z. Naturforschg. **23b**, 556 [1968].

¹⁴ E. A. C. LUCKEN, J. chem. Soc. Ser. A [London] **1966**, 1354.

¹⁵ W. DAMERAU, G. LASSMANN u. KH. LOHS, Z. Naturforschg., im Druck.

¹⁶ D. J. E. INGRAM, „Spectroscopy at radio and microwave frequencies“, Butterworth, London 1955.

¹⁷ C. H. TOWNES u. A. C. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill, New York 1955.

Quadrupollinien, auf. Im Falle des Trichlorphons wurde am Einkristall in allen drei Ebenen kein einziges Spektrum beobachtet, bei dem die stark anisotropen Satellitenlinien ganz verschwinden. Dieser Befund spricht gegen die Existenz axialer Symmetrie¹⁰.

Die Beobachtung, daß sogar in den Hauptrichtungen asymmetrische Spektren auftreten, legt nahe, daß ähnlich wie bei der Monochloressigsäure¹⁰ sich in der Einheitszelle zwei Radikale mit unterschiedlicher Orientierung befinden, die durch Symmetrioperationen des Kristalls nicht ineinander überführbar sind.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Auswertung von Cl-Hyperfeinstrukturen besteht in der Existenz zweier Cl-Isotope ³⁵Cl und ³⁷Cl mit $I = \frac{3}{2}$ im Intensitätsverhältnis 3:1 und der HfS-Kopplung 6:5. Dadurch werden bei dem beobachteten Septett die Außenlinien stärker verbreitet als die des Zentrums und zeigen eine geringere Intensität als theoretisch zu erwarten ist (Abb. 1 und Abb. 5). Aus diesen

Gründen war eine eindeutige Zuordnung der Linien beim Einkristall nicht möglich. Hinzu kommt noch, daß im Fall des Trichlorphons die Auflösung der Linien im Einkristall zwar besser als in der polykristallinen Probe war, aber noch nicht ausreichte, um Intensitätsverhältnisse zweifelsfrei zu bestimmen. Die 2. Ableitung vermag zwar die Linienpositionen genauer zu fixieren, gibt aber bei mäßiger Auflösung und unterschiedlicher Linienbreite die Intensitätsverhältnisse nicht richtig wieder.

Die Ausbildung des beschriebenen chlorhaltigen Radikaltyps, der sehr langlebig ist¹, scheint bei der Radiolyse der chlorhaltigen Phosphonsäureester besonders bevorzugt zu sein, da auch bei den Trichlorphon-Derivaten mit sehr unterschiedlichen Substituenten das ungepaarte Elektron stets an dieser Stelle im Molekül lokalisiert ist.

Herrn Ing. N. KLIMES, Fr. G. KLEIN und Herrn J. BENKERT danken wir für die technische Assistenz. Herrn Ing. M. KRESSE danken wir für die Bestrahlung der Proben am Röntgenrohr.