

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SYNTHESE VON FLUORIERTEN N-ARYLAMINO-ARYLMETHANPHOSPHONSÄUREDIALKYLESTERN

Ulrike Gruss^a; Gerhard Hägele^a

^a Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, Germany

To cite this Article Gruss, Ulrike and Hägele, Gerhard(1994) 'SYNTHESE VON FLUORIERTEN N-ARYLAMINO-ARYLMETHANPHOSPHONSÄUREDIALKYLESTERN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 97: 1, 209 – 221

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408020744

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408020744>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SYNTHESE VON FLUORIERTEN N-ARYLAMINO-ARYLMETHANPHOSPHONSÄUREDIALKYLESTERN

ULRIKE GRUSS und GERHARD HÄGELE*

*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I,
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1,
40225 Düsseldorf, Germany*

Herrn Prof. Dr. R. Tyka zum 70. Geburtstag gewidmet.

(Received September 1, 1994; in final form September 15, 1994)

Fluorinated α -C- and N-arylsubstituted aminomethanephosphonic acid diethylesters **5** are prepared in high yields by a "two-step" procedure: mixing equimolar amounts of fluorinated benzaldehydes **1** and anilines **2** to benzaldehyde-(N-aryl)-imines **3**. Subsequently N-arylamino-arylmethanephosphonic acid diethylesters **5** are obtained by addition of diethyl phosphite **4** to the imines **3**. All compounds are characterized by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H and ^{19}F NMR spectroscopical investigations. External biological studies involving the 27 new aminophosphonic acid esters **5** show insecticidal activity of N-4-trifluoromethoxy-phenylamino-phenylmethanephosphonic acid diethylester **5h** towards harmful and parasitic insects.

Key words: Benzaldehyde-(N-aryl)-imine, N-arylamino-arylmethanephosphonic acid diethylester, aromatic substituents: fluoro, trifluoromethyl, trifluoromethoxy, insecticidal activity.

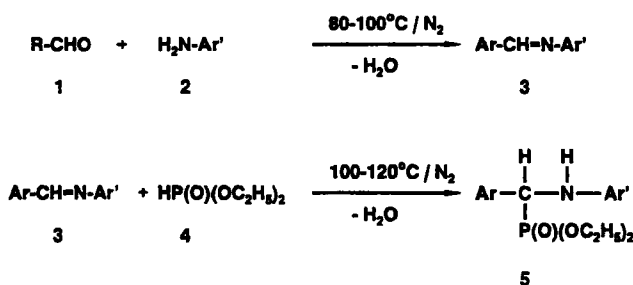
EINLEITUNG

Aminophosphonsäuren sind als Phosphaanaloga der als Proteinbausteine fungierenden Aminosäuren und aufgrund ihrer potentiell antibakteriellen, herbiziden, fungiziden und insektiziden Wirkung von biologischem Interesse.^{1–4} Speziell fluorierten Vertretern kommt hierbei eine große Bedeutung zu: so stellten Flynn und Mitarbeiter fluorierte 1-Aminoethanphosphonsäuren mit antibakterieller Wirksamkeit dar. Diese zerstören spezifisch das Enzym Alaninracemase und inhibieren damit den Peptidaufbau aus D-Alanin zur bakteriellen Zellwandsynthese.⁵ Aromatisch substituierte Aminoalkanphosphonsäuren und Derivate, darunter auch fluorierte Verbindungen, wurden von L. Maier und Mitarbeitern erhalten: Pyridyloxyphenylaminoalkanphosphonate, Phenylloxyphenylaminoalkanphosphonate, -phosphinate und -phosphinoxide zeigen herbizide Aktivität gegenüber Unkräutern und besitzen pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften.⁶ Amino-arylmethanphosphonsäuredialkylester-Derivate (mit Ar = 4-, 3-i C₃H₇-C₆H₄)⁷ besitzen fungizide Aktivität in Bezug auf Schädlingsorganismen auf bestimmten Getreidesorten. 1-Amino-2-arylethanphosphonsäuren wirken als Inhibitoren auf die Phenylalaninammoniumlyase (ein Schlüsselenzym des Pflanzenmetabolismus) in Buchweizenpflanzen (mit Ar = C₆H₅; 4-, 3-, 2-F-C₆H₄; 3-, 2-CH₃-C₆H₄)^{8,9} und auf die Anthocyanin-Synthese (mit Ar = C₆H₅; 4-, 3-, 2-F-C₆H₄; 2,4-F₂-C₆H₃; 2-NO₂-C₆H₄; 3-, 2-CH₃-C₆H₄)^{8,9,10}, außerdem zeigen einige Vertreter (mit Ar = C₆H₅; 4-F-C₆H₄; 4-, 3-, 2-CH₃-C₆H₄; 4-, 3-, 2-C₅H₄N; 4-CH₃O-C₆H₄; 4-C₂H₅O-C₆H₄; 4-n C₄H₉O-C₆H₄)^{8,9,10} sowie Phosphonopeptidabkömmlinge davon (mit Ar = 4-F-C₆H₄; 4-CH₃-C₆H₄ und (L)-Alanin bzw. (L)-Alanyl-(L)-Alanin)⁹ fungizide Wirk-

samkeit gegen Schädlingsorganismen auf bestimmten Obstsorten. Ähnliche Eigenschaften werden auch von den in dieser Arbeit vorgestellten fluorierten N-Arylamino-arylmethanphosphonsäurediethylestern **5** erwartet.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Diese fluorierten N-Arylamino-arylmethanphosphonsäurediethylester **5** werden in einem Zweistufenverfahren nach Schema I hergestellt, wobei zuerst die Schiff'schen Basen **3** synthetisiert werden, an die man dann Diethylphosphit **4** addiert^{11,12} (Schema I):



Nr.	Ar	Ar'
3a, 5a	C ₆ H ₅	4-F-C ₆ H ₄
3b, 5b	C ₆ H ₅	3-F-C ₆ H ₄
3c, 5c	C ₆ H ₅	2-F-C ₆ H ₄
3d, 5d	C ₆ H ₅	3,4-F ₂ -C ₆ H ₃
3e, 5e	C ₆ H ₅	4-CF ₃ -C ₆ H ₄
3f, 5f	C ₆ H ₅	3-CF ₃ -C ₆ H ₄
3g, 5g	C ₆ H ₅	2-CF ₃ -C ₆ H ₄
3h, 5h	C ₆ H ₅	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄
3i, 5i	C ₆ H ₅	2-CF ₃ O-C ₆ H ₄
3j, 5j	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
3k, 5k	3-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
3l, 5l	2-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
3m, 5m	3,4-F ₂ -C ₆ H ₃	C ₆ H ₅
3n, 5n	4-F-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄
3o, 5o	4-F-C ₆ H ₄	4-CF ₃ -C ₆ H ₄
3p, 5p	4-F-C ₆ H ₄	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄
3q, 5q	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄
3r, 5r	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	4-CF ₃ -C ₆ H ₄
3s, 5s	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄
3t, 5t	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄
3u, 5u	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄	4-CF ₃ -C ₆ H ₄
3v, 5v	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄
3w, 5w	3,4-F ₂ -C ₆ H ₃	4-F-C ₆ H ₄
3x, 5x	3,4-F ₂ -C ₆ H ₃	3-F-C ₆ H ₄
3y, 5y	3,4-F ₂ -C ₆ H ₃	3,4-F ₂ -C ₆ H ₃
3z, 5z	3,4-F ₂ -C ₆ H ₃	4-CF ₃ -C ₆ H ₄
3z', 5z'	3,4-F ₂ -C ₆ H ₃	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄

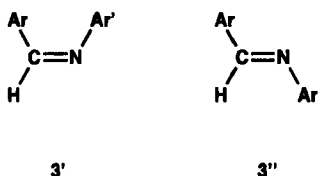
SCHEMA I

Es soll hier ein besonders einfaches Darstellungsverfahren gezeigt werden, wobei die Edukte in beiden Schritten in äquimolaren Mengen, ohne Verwendung von Lösungsmitteln oder Katalysatoren umgesetzt werden. Die Produkte fallen in hohen Ausbeuten an und sind durch einmaliges Umkristallisieren rein zu erhalten (aufwendige Reinigungsmethoden entfallen).

Die hier vorgestellten Imine **3** mit fluorierten Arylresten entstehen durch Erwärmen äquimolarer Mengen fluorierter Benzaldehyde **1** und Aniline **2** auf 100°C.¹³ Der Einsatz von Lösungsmitteln, von sauren Katalysatoren oder Methoden zur Abführung des Reaktionswassers ist nicht notwendig.¹⁴ Das bei der Gleichgewichtsreaktion ausgeschiedene Kondensationswasser setzt sich auf der Oberfläche der wasserunlöslichen Reaktionsgemische ab. Die Imine **3** fallen in Rohausbeuten von 90–99% an und können ohne weitere Reinigungsschritte zu den Aminophosphonsäureestern **5** umgesetzt werden.

Benzaldehyde **1** und Aniline **2** mit fluorierten Resten in para-Stellung reagieren wesentlich schneller als solche mit ortho- und meta-Substituenten. Zugehörige Imine **3** fallen als weiß-gelbliche Feststoffe an; während meta-Substitutionsprodukte häufig und solche mit ortho-Resten stets gelb-bräunliche Öle bilden.

Aus ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen geht hervor, daß bei der Umsetzung nur eines der stereoisomeren Imine **3'** und **3''** gebildet wird: neben den Aromatenmultipletts findet man nur ein Singulett für die Iminmethingruppe. Unter Berücksichtigung der sterischen Verhältnisse und Röntgenstrukturanalysen analoger, unfluorierter Imine¹⁵ handelt es sich um das anti-Isomer **3''**.



Unfluorierte N-Arylamino-arylmethanphosphonsäuredialkyl(aryl)ester wurden bisher nach folgenden Methoden erhalten: Durch mehrstündiges Erwärmen auf Rückflußtemperatur von äquimolaren Mengen Dialkyl(aryl)phosphit und Iminen in Ethanol.¹⁶ Zur Beschleunigung der Umsetzung konnten basische Katalysatoren (alkoholische Lösungen von Natriumalkoholat^{17,18}) oder saure Katalysatoren (Salzsäure in Alkoholen¹⁹; Bortrifluorid-Etherat in Ether⁷ oder in Benzol²⁰; Phosphor-trichlorid/Alkohol-Gemische in Methylenchlorid²¹) herangezogen werden. Bei Umsetzungen ohne Lösungsmiteinsatz wurden Überschüsse an Dialkylphosphiten (25–200%) verwendet; man arbeitete hier bei Raumtemperatur^{22,23} oder erhitze die Reaktionsgemische mehrere Stunden auf 120°C^{24,25}; Eduktüberschüsse wurden durch Filtration der Rohprodukte und Waschen mit polaren Lösungsmitteln oder durch Destillation entfernt.

Die in dieser Arbeit dargestellten fluorierten N-Arylamino-arylmethanphosphonsäurediethylester **5** gewinnt man durch Addition äquimolarer Mengen Diethylphosphit **4** an die Imine **3** unter Schutzgasatmosphäre. Zur vollständigen Umsetzung ist mehrstündiges Erwärmen auf 100°C notwendig. Die beim Abkühlen erstarrenden Aminophosphonate **5** sind aber durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol/Diethylether-Gemischen in Form farbloser Kristalle bzw. weißer,

wachsartiger Feststoffe (bei Aminophosphonaten **5** mit CF_3O -Anilinresten) in hohen Ausbeuten (75–95%) rein zu erhalten.

Schiff'sche Basen **3** mit para-substituierten Aromatenteilen setzen sich hierbei ebenfalls schneller um als ortho- und meta-Analoga; außerdem erfolgt die Kristallisation dieser Produkte **5** rascher. Speziell ortho-substituierte Aminophosphonate **5** fallen nach der Umsetzung als Öle an, es bilden sich erst nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank wachsartige Feststoffe aus.

Aminophosphonsäureester vom Typ **5** lösen sich gut in polaren, organischen Lösungsmitteln (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , Aceton, Alkoholen, DMSO), schlechter in weniger polaren, organischen Solventien (Benzol, Diethylether); in Wasser sind sie praktisch unlöslich.^{19,22}

Die N-Arylamino-arylmethanphosphonsäurediethylester **5** besitzen jeweils ein chirales Kohlenstoffatom, umgeben von sperrigen Resten. Sie nehmen deshalb eine bevorzugte Konformation bei Raumtemperatur ein; dieses geht aus Kristallstrukturanalysen analoger unfluorierter Vertreter,^{26,27} aus Molekülstruktursimulationen in Lösungsmitteln²⁸ und aus ^1H -NMR-Spektren^{12,13,19} bei Raumtemperatur hervor.

Beispielhaft sei dieses mit Abbildung 1 an der Verbindung **5a** gezeigt:

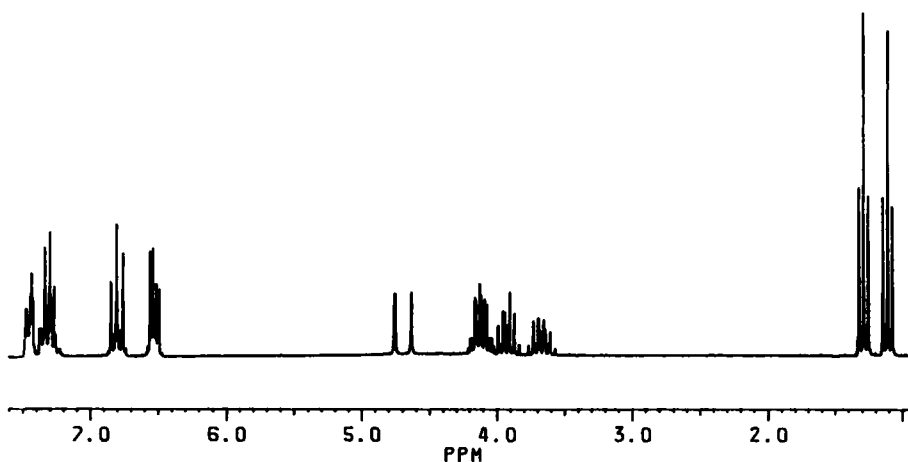


ABBILDUNG 1 ^1H -NMR-Übersichtsspektrum (6% CDCl_3/TMS ; 200.13 MHz) von N-4-Fluorphenylamino-phenylmethanphosphonsäurediethylester **5a**.

Starke Nichtäquivalenzphänomene treten in den Phosphonsäurediethylester-einheiten auf. Sowohl die beiden diastereotopen Ethylgruppen als auch die einzelnen Methylenprotonen einer jeden Ethylgruppe erfahren durch die Ringstromeffekte des Benzaldehyd- bzw. des Anilinaromaten gruppen-spezifische, unterschiedliche Beiträge zur gesamten chemischen Verschiebung, die sich durch geeignete Methoden und Programme²⁹ abschätzen lassen. Man beobachtet zwei superpositionierte ABM_3X - und CDN_3X -Systeme in ^1H -NMR-Spektrum wie in Formel 2 und Abbildung 2 dargestellt wird:

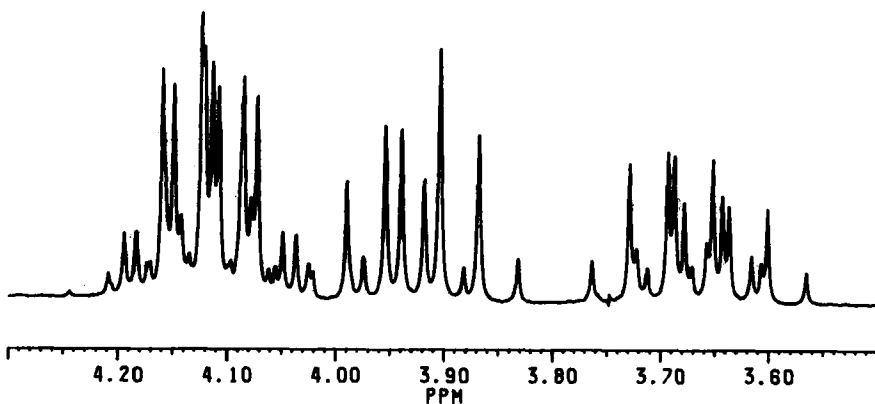
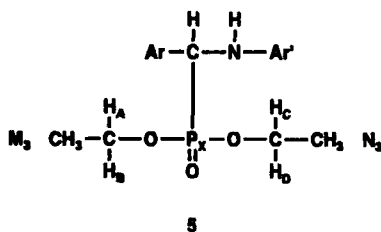


ABBILDUNG 2 ^1H -NMR-Spektrumsausschnitt (6% CDCl_3/TMS ; 200.13 MHz) der Methylenprotonen des Phosphonsäurediethylesterrestes von **5a**.

Diese NMR-spektroskopischen Befunde stehen im Einklang mit Ergebnissen unserer Molecular-Modelling-Studien²⁸ an **5a**, die zu einer simulierten Molekülstruktur nach Abbildung 3 führen:

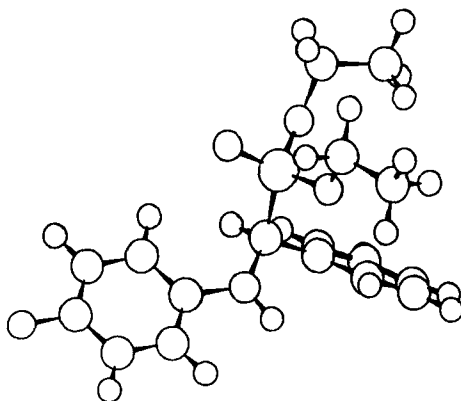


ABBILDUNG 3 Struktursimulation von **5a** im Lösungsmittel CHCl_3 , berechnet mit den Kraftfeld- und semiempirischen Programmen MOPAC und DISCOVER (hier dargestellt: S-Enantiomer; bei der Synthese fällt ein racemisches Gemisch an).

Die fluorierten aromatischen Reste verursachen durch ihre ^1H - und ^{19}F -Kerne Teilsysteme des Typs $[\text{AB}]_2\text{C}$ (für Ar bzw. $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_5$, mit $\text{Ar}-\text{CH}[\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$ -

NH-Ar'), [AB]₂M (für Ar bzw. Ar' = 4-F-C₆H₄), ABCDM (für Ar bzw. Ar' = 3-, 2-F-C₆H₄), [AB]₂M₃ (für Ar bzw. Ar' = 4-CF₃-, 4-CF₃O-C₆H₄), ABCDM₃ (für Ar bzw. Ar' = 3-, 2-CF₃-, 3-, 2-CF₃O-C₆H₄) und ABCMN (für Ar bzw. Ar' = 3,4-F₂-C₆H₃) mit longrange-Kopplungen des Typs ²J_{PH}, ²J_{PF} und ²J_{FH}. Zumeist überlappen die Aromatenregionen und erschweren den routinemäßigen Zugriff auf NMR-Spektralparameter (¹H-NMR- und ¹⁹F-NMR-Daten zu den fluorierten N-Arylamino-arylmethanphosphonsäurediethylestern **5a–z'** werden in Tabelle III aufgelistet). Eine genauere Betrachtung der Systeme soll an dieser Stelle nicht erfolgen. Ausführliche NMR-Untersuchungen und Molecular-Modelling-Arbeiten sind in nachfolgenden Publikationen nachzulesen.²⁸

Mit den fluorierten N-Arylamino-arylmethanphosphonsäurediethylestern **5** wurde ein Pflanzenschutzscreening durchgeführt: hierbei wurde die herbizide Wirkung auf Pflanzen (Unkräuter, Kulturpflanzen und Zellkulturen im Voraufbau und Nachaufbau mit Eingangskonz. von 4 kg/ha), die fungizide Wirkung auf Schadpilze (Eingangskonz. von 500 ppm) und die Wirkung auf tierische Schädlinge (Eingangskonz. von 1000 ppm als Insektizid; 100 ppm als Parasitizid) untersucht. Danach zeigte N-4-Trifluormethoxyphenylamino-phenylmethanphosphonsäurediethylester **5h** insektizide Aktivität gegenüber Vorrats- und Hygieneschädlingen; alle übrigen Substanzen mit einem trifluormethoxysubstituierten Anilinrest **5i**, **5p**, **5s**, **5v**, **5z'** waren inaktiv.

EXPERIMENTELLER TEIL

NMR-Spektren der Substanzen wurden mit einem NMR-Spektrometer AM 200 SY der Firma Bruker aufgenommen, mit folgenden Frequenzen: 81.02 MHz für ³¹P; 188.28 MHz für ¹⁹F und 200.13 MHz für ¹H. Als Referenzsubstanzen dienten 85% H₃PO₄ (ext.) für ³¹P; C₆F₆ (int.) für ¹⁹F- und TMS (int.) für ¹H-NMR-Spektren; internes Lockmittel ist CDCl₃; die Probenkonzentration betrug 6%. ¹⁹F- und ¹H-NMR-Spektren wurden unter den Präzisionsbedingungen der NMR-Spektralanalyse gemessen und zugehörige Daten den Spektren manuell entnommen. Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät SMP 200 der Firma Büchi ermittelt und sind unkorrigiert.

Fluorierte Benzaldehyd-(N-aryl-)imine 3a–z'^{13,30} (Allgemeine Arbeitsvorschrift). Unter Stickstoffatmosphäre und Rühren werden 0.05 mol Anilin **2** und 0.05 mol Benzaldehyd **1** vereinigt; dabei setzt exotherme Reaktion unter Gelbfärbung und Trübung der Lösung ein. Zur vollständigen Wasserauscheidung erwärmt man 0.5–3 h auf dem siedenden Wasserbad (Reaktionszeiten in Tabelle I). Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, wobei Erstarrung zum Feststoff bzw. zum hochviskosen Öl erfolgt. Feststoffe werden abgesaugt und im evakuierten Exsikkator über Silicagel getrocknet. Öle werden mit Diethylether extrahiert; man trocknet die organische Phase über Natriumsulfat, entfernt das Lösungsmittel und trocknet die Öle mehrere Stunden bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum.

Rohausbeuten: 90–99%

(Reaktionsbedingungen und Schmelzpunkte zu den fluorierten Benzaldehyd-(N-aryl-)iminen **3a–z'** sind aus Tabelle I zu entnehmen.)

Fluorierte N-Arylamino-arylmethanphosphonsäurediethylester 5a–z' (Allgemeine Arbeitsvorschrift). 0.05 mol Benzaldehyd-(N-aryl-)imin **3** wird unter Stickstoffatmosphäre mit 0.05 mol Diethylphosphit **4** versetzt. Es tritt endotherme Reaktion unter Auflösung des Imins ein; die gelbe Lösung wird 2–10 h auf 100–120°C Ölbadtemperatur erwärmt (Reaktionszeiten in Tabelle I). Nach dem Abkühlen erstarrt das Öl in Form eines wachsartigen Feststoffes. Dieser wird durch Erwärmen in wenig Ethanol bei Rückflußtemperatur gelöst und anschließend zur Kristallisation in den Kühlschrank gestellt. Es fällt ein weißer, häufig kristalliner Feststoff an, der abgesaugt, mit gekühltem Diethylether gewaschen und

im evakuierten Exsikkator über Silicagel getrocknet wird. Zur Reinigung kristallisiert man aus Alkohol (Methanol oder Ethanol)/Diethylether-Gemischen um.

Ausbeuten: 75–95%

(Reaktionsbedingungen, Ausbeuten, Schmelzpunkte und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (δ_{P} , $^nJ_{\text{PF}}$) zu den fluorierten N-Arylamino-arylmethanphosphonsäurediethylestern **5a–z'** sind in Tabelle I angegeben; Elementaranalysen folgen in Tabelle II; ^1H -NMR- und ^{19}F -NMR-Daten gehen aus Tabelle III hervor.)

TABELLE I
Experimentelle Daten zu den fluorierten Benzaldehyd-(N-aryl)-iminen **3** und zu den fluorierten N-Arylamino-arylmethanphosphonsäurediethylestern **5**

Nr.	Schmp. [°C]	Reak- tionsz. [h]	Nr.	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Reak- tionsz. [h]	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ [ppm]; $^nJ_{\text{PF}}$ [Hz]
3a	55–57 [a]	0.5	5a	96	111–112*	2	23.24; s
3b	Öl	3	5b	91	110–111*	3	22.90; s
3c	Öl	2	5c	95	72–73*	12	22.64; s
3d	65–66 [b]	1	5d	99	88–89*	5	22.78; s
3e	64–65 [c]	0.5	5e	89	134–135*	5	22.66; s
3f	59–60 [d]	2	5f	90	104–105*	5	22.85; s
3g	Öl	7	5g	99	61–62*	12	21.96; s
3h	50–51	2	5h	99	84–85**	6	22.94; s
3i	Öl	3	5i	86	Öl**	8	22.22; s
3j	43–44	3	5j	83	85–86*	3	23.02; d; $^6J_{\text{PF}} = 5.2$ Hz
3k	Öl	4	5k	84	106–107*	4	22.60; d; $^5J_{\text{PF}} = 2.1$ Hz
3l	Öl	5	5l	80	89–90*	6	22.67; d; $^4J_{\text{PF}} = 5.2$ Hz
3m	38–39	3	5m	93	70–71*	3	22.28; dd; $^6J_{\text{PF}} = 5.6$ Hz; $^5J_{\text{PF}} = 2.1$ Hz
3n	63–64	1	5n	80	80–81*	5	22.86; d; $^6J_{\text{PF}} = 5.3$ Hz
3o	Öl	3	5o	88	111–112*	6	22.28; d; $^6J_{\text{PF}} = 5.2$ Hz
3p	Öl	5	5p	83	77–78**	7	22.58; d; $^6J_{\text{PF}} = 5.3$ Hz
3q	Öl	2	5q	97	115–116*	4	22.11; q; $^7J_{\text{PF}} = 2.4$ Hz
3r	86–87	1	5r	93	120–121*	6	21.54; q; $^7J_{\text{PF}} = 2.4$ Hz
3s	46–47	2	5s	82	87–88**	4	21.84; q; $^7J_{\text{PF}} = 2.5$ Hz
3t	31–32	2	5t	92	75–76**	7	22.52; s
3u	47–48	2	5u	86	81–82**	5	21.95; s
3v	Öl	2	5v	84	82–83**	8	22.24; s
3w	Öl	3	5w	95	68–69*	3	22.14; dd; $^6J_{\text{PF}} = 5.6$ Hz; $^5J_{\text{PF}} = 2.2$ Hz
3x	Öl	4	5x	89	80–81*	5	21.81; dd; $^6J_{\text{PF}} = 5.6$ Hz; $^5J_{\text{PF}} = 2.1$ Hz
3y	46–47	1	5y	89	97–98*	3	21.58; dd; $^6J_{\text{PF}} = 5.6$ Hz; $^5J_{\text{PF}} = 2.1$ Hz
3z	Öl	3	5z	86	75–76*	5	21.86; dd; $^6J_{\text{PF}} = 5.6$ Hz; $^5J_{\text{PF}} = 2.1$ Hz
3z'	Öl	3	5z'	94	59–60**	9	21.71; dd; $^6J_{\text{PF}} = 5.6$ Hz; $^5J_{\text{PF}} = 2.2$ Hz

[a] Schmp. 57°C ³⁰; [b] Schmp. 65°C; weiße Nadeln ¹³; [c] Schmp. 66–67°C, weiße Plättchen ¹³;

[d] Schmp. 61–62°C, braune Nadeln ¹³

* Reinigung durch Umkristallisieren aus einem Ethanol/ Diethylether-Gemisch

** Reinigung durch Umkristallisieren aus einem Methanol/ Diethylether-Gemisch

TABELLE II
Elementaranalysen von 5 (ausgewählte Beispiele)

Nr.	Summenformel	Molmasse [g/ mol]	Ber. C Gef. C	Ber. H Gef. H	Ber. N Gef. N	Ber. P Gef. P
5a	C ₁₇ H ₂₁ FNO ₃ P	337.33	60.53 60.78	6.28 6.30	4.15 4.19	- -
5b	C ₁₇ H ₂₁ FNO ₃ P	337.33	60.53 60.72	6.28 6.28	4.15 4.16	- -
5c	C ₁₇ H ₂₁ FNO ₃ P	337.33	60.53 60.61	6.28 6.29	4.15 4.15	- -
5d	C ₁₇ H ₂₀ F ₂ NO ₃ P	355.32	57.47 57.3	5.67 5.6	3.94 3.9	- -
5f	C ₁₈ H ₂₁ F ₃ NO ₃ P	387.34	55.82 55.8	5.47 5.3	3.62 3.6	8.00 7.85
5h	C ₁₈ H ₂₁ F ₃ NO ₄ P	403.34	53.60 53.5	5.25 5.2	3.47 3.5	7.68 7.65
5j	C ₁₇ H ₂₁ FNO ₃ P	337.33	60.53 60.60	6.28 6.28	4.15 4.13	- -
5n	C ₁₇ H ₂₀ F ₂ NO ₃ P	355.32	57.46 57.40	5.67 5.63	3.94 3.96	8.72 8.84
5o	C ₁₈ H ₂₀ F ₄ NO ₃ P	405.33	53.34 53.31	4.97 4.90	3.46 3.48	- -
5p	C ₁₈ H ₂₀ F ₄ NO ₄ P	421.33	51.31 51.24	4.78 4.74	3.33 3.35	- -
5r	C ₁₉ H ₂₀ F ₆ NO ₃ P	455.34	50.12 49.96	4.43 4.29	3.08 2.94	- -
5u	C ₁₉ H ₂₀ F ₆ NO ₄ P	471.34	48.42 48.42	4.28 4.14	2.97 2.84	- -
5v	C ₁₉ H ₂₀ F ₆ NO ₅ P	487.33	46.83 46.79	4.14 4.07	2.87 2.70	- -
5x	C ₁₇ H ₁₉ F ₃ NO ₃ P	373.31	54.70 54.6	5.13 5.1	3.75 3.7	- -
5y	C ₁₇ H ₁₈ F ₄ NO ₃ P	391.30	52.18 51.9	4.64 4.7	3.58 3.5	- -
5z	C ₁₈ H ₁₉ F ₅ NO ₃ P	423.32	51.07 50.9	4.52 4.6	3.31 3.2	- -

TABELLE III

¹H-NMR- (6% CDCl₃/TMS; 200.13 MHz) und ¹⁹F-NMR-Daten
(6% CDCl₃/C₆F₆ int.; 188.28 MHz) der fluorierten
N-Arylamino-arylmethanphosphonsäurediethylester 5

Nr.	¹ H-NMR: δ [ppm]; ³ J _{XY} [Hz]	¹⁹ F-NMR: δ [ppm]
5a	1.07-1.15 (dt, ³ J _{HH} = 7.1 Hz, ⁴ J _{PH} = 0.6 Hz, 3H, CH ₂ -CH ₃ (1)), 1.26-1.33 (dt, ³ J _{HH} = 7.1 Hz, ⁴ J _{PH} = 0.5 Hz, 3H, CH ₂ -CH ₃ (2)), 3.56-4.25 (m, 4H, 2x CH ₂ -CH ₃ (1)+(2)), 4.68 (dd, ² J _{PH} = 24.4 Hz, ³ J _{HH} = 7.1 Hz, 1H, CH), 4.74 (m, 1H, NH), 6.46-6.57 (m, 2H _{arom.} , 4-F-C ₆ H ₄ -N), 6.74-6.87 (m, 2H _{arom.} , 4-F-C ₆ H ₄ -N), 7.22-7.48 (m, 5H _{arom.} , C ₆ H ₅ -C)	34.81-34.95 (m, 4-F-C ₆ H ₄ -N)

TABELLE III (Continued)

Nr.	$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm]; $^3J_{\text{XY}}$ [Hz]	$^{19}\text{F-NMR}$: δ [ppm]
5b	1.06-1.13 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.25-1.32 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.4$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.54-4.25 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.72 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 24.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 1H, CH), 5.17 (m, 1H, NH), 6.25-6.41 (m, 3H _{arom.} , 3-F-C ₆ H ₄ -N), 6.95-7.07 (m, 1H _{arom.} , 3-F-C ₆ H ₄ -N), 7.21-7.50 (m, 5H _{arom.} , C ₆ H ₅ -C)	48.98-49.13 (m, 3-F-C ₆ H ₄ -N)
5c	1.11-1.18 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.24-1.33 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.65-4.23 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.76 (d, $^2J_{\text{PH}} = 24.0$ Hz, 1H, CH), 4.92 (bs, 1H, NH), 6.45-6.54 (m, 1H _{arom.} , 2-F-C ₆ H ₄ -N), 6.56-6.67 (m, 1H _{arom.} , 2-F-C ₆ H ₄ -N), 6.79-6.88 (m, 1H _{arom.} , 2-F-C ₆ H ₄ -N), 6.91-7.02 (m, 1H _{arom.} , 2-F-C ₆ H ₄ -N), 7.22-7.50 (m, 5H _{arom.} , C ₆ H ₅ -C)	26.44-26.59 (m, 2-F-C ₆ H ₄ -N)
5d	1.07-1.14 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.26-1.34 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.82-4.25 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.65 (d, $^2J_{\text{PH}} = 24.2$ Hz, 1H, CH), 4.95 (bs, 1H, NH), 6.23-6.31 (m, 1H _{arom.} , 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -N), 6.32-6.45 (m, 1H _{arom.} , 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -N), 6.80-6.94 (m, 1H _{arom.} , 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -N), 7.23-7.48 (m, 5H _{arom.} , C ₆ H ₅ -C)	9.82-10.08 (m, 1F, 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -N), 24.60-24.86 (m, 1F, 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -N)
5e	1.07-1.14 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.26-1.33 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.54-4.26 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.78 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 24.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 1H, CH), 5.37 (m, 1H, NH), 6.58-6.66 (m, 2H _{arom.} , 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N), 7.23-7.50 (m, 5H _{arom.} , C ₆ H ₅ -C + 2H _{arom.} , 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N)	100.48 (bs, 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N)
5f	1.07-1.14 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.26-1.33 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.55-4.27 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.77 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 24.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, CH), 5.38 (m, 1H, NH), 6.68-6.74 (m, 1H _{arom.} , 3-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N), 6.88-6.93 (m, 2H _{arom.} , 3-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N), 7.12-7.21 (m, 1H _{arom.} , 3-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N), 7.22-7.52 (m, 5H _{arom.} , C ₆ H ₅ -C)	98.80 (bs, 3-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N)
5g	1.14-1.21 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.21-1.28 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.72-4.20 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.82 (d, $^2J_{\text{PH}} = 24.7$ Hz, 1H, CH), 5.50 (bs, 1H, NH), 6.48-6.54 (m, 1H _{arom.} , 2-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N), 7.14-7.24 (m, 1H _{arom.} , 2-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N), 7.24-7.50 (m, 5H _{arom.} , C ₆ H ₅ -C + 2H _{arom.} , 2-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N)	99.43 (bs, 2-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N)
5h	1.06-1.14 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.25-1.32 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.4$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.54-4.25 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.71 (d, $^2J_{\text{PH}} = 24.3$ Hz, 1H, CH), 4.80 (bs, 1H, NH), 6.52-6.60 (m, 2H _{arom.} , 4-CF ₃ O-C ₆ H ₄ -N), 6.90-6.99 (m, 2H _{arom.} , 4-CF ₃ O-C ₆ H ₄ -N), 7.22-7.50 (m, 5H _{arom.} , C ₆ H ₅ -C)	103.28 (bs, 4-CF ₃ O-C ₆ H ₄ -N)

TABELLE III (Continued)

Nr.	$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm]; $^nJ_{XY}$ [Hz]	$^{19}\text{F-NMR}$: δ [ppm]
5i	1.04-1.12 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.14-1.21 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.61-4.12 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.68 (d, $^2J_{\text{PH}} = 24.3$ Hz, 1H, CH), 5.29 (bs, 1H, NH), 6.38-6.44 (m, 1H _{arom.} , 2- $\text{CF}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-N}$), 6.52-6.61 (m, 1H _{arom.} , 2- $\text{CF}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-N}$), 6.84-6.94 (m, 1H _{arom.} , 2- $\text{CF}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-N}$), 7.02-7.09 (m, 1H _{arom.} , 2- $\text{CF}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-N}$), 7.13-7.41 (m, 5H _{arom.} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$)	104.16 (bs, 2- $\text{CF}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-N}$)
5j	1.10-1.18 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.24-1.31 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.64-4.24 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.77 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 24.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, CH), 4.81 (m, 1H, NH), 6.53-6.61 (m, 2H _{arom.} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}$), 6.65-6.74 (m, 1H _{arom.} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}$), 6.96-7.15 (m, 2H _{arom.} , 4-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}$ + 2H _{arom.} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}$), 7.39-7.51 (m, 2H _{arom.} , 4-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}$)	47.29-47.48 (m, 4-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}$)
5k	1.11-1.18 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.24-1.32 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.67-4.25 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.76 (d, $^2J_{\text{PH}} = 24.7$ Hz, 1H, CH), 4.89 (bs, 1H, NH), 6.54-6.61 (m, 2H _{arom.} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}$), 6.66-6.75 (m, 1H _{arom.} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}$), 6.87-7.35 (m, 2H _{arom.} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}$ + 4H _{arom.} , 3-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}$)	49.06-49.26 (m, 3-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}$)
5l	1.05-1.12 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.28-1.35 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.4$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.63-4.28 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.85 (bs, 1H, NH), 5.19 (d, $^2J_{\text{PH}} = 24.5$ Hz, 1H, CH), 6.59-6.74 (m, 3H _{arom.} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}$), 7.01-7.30 (m, 2H _{arom.} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}$ + 3H _{arom.} , 2-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}$), 7.47-7.57 (m, 1H _{arom.} , 2-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}$)	43.22-43.43 (m, 2-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}$)
5m	1.15-1.22 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.26-1.33 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.73-4.26 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.71 (d, $^2J_{\text{PH}} = 24.5$ Hz, 1H, CH), 4.77 (bs, 1H, NH), 6.52-6.59 (m, 2H _{arom.} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}$), 6.69-6.77 (m, 1H _{arom.} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}$), 7.06-7.37 (m, 2H _{arom.} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}$ + 3H _{arom.} , 3,4-F ₂ - $\text{C}_6\text{H}_3\text{-C}$)	23.03-23.19 (m, 1F, 3,4-F ₂ - $\text{C}_6\text{H}_3\text{-C}$), 24.79-25.02 (m, 1F, 3,4-F ₂ - $\text{C}_6\text{H}_3\text{-C}$)
5n	1.11-1.18 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.25-1.33 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.64-4.25 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.67 (d, $^2J_{\text{PH}} = 24.1$ Hz, 1H, CH), 4.70 (bs, 1H, NH), 6.45-6.55 (m, 2H _{arom.} , 4-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}$), 6.75-6.87 (m, 2H _{arom.} , 4-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}$), 6.97-7.09 (m, 2H _{arom.} , 4-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}$), 7.38-7.49 (m, 2H _{arom.} , 4-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}$)	35.16-35.29 (m, 1F, 4-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}$), 47.56-47.73 (m, 1F, 4-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}$)
5o	1.11-1.18 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.26-1.33 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.62-4.26 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.76 (d, $^2J_{\text{PH}} = 24.2$ Hz, 1H, CH), 5.25 (bs, 1H, NH), 6.57-6.64 (m, 2H _{arom.} , 4- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}$), 6.98-7.11 (m, 2H _{arom.} , 4-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}$), 7.31-7.38 (m, 2H _{arom.} , 4- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}$), 7.39-7.50 (m, 2H _{arom.} , 4-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}$)	47.60-47.77 (m, 1F, 4-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}$), 100.11 (bs, 3F, 4- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}$)

TABELLE III (Continued)

Nr.	$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm]; $^1J_{\text{XY}}$ [Hz]	$^{19}\text{F-NMR}$: δ [ppm]
5p	1.11-1.18 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.26-1.33 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.63-4.25 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.69 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 24.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 1H, CH), 4.97 (m, 1H, NH), 6.50-6.58 (m, 2H _{arom.} , 4-CF ₃ O-C ₆ H ₄ -N), 6.92-7.01 (m, 2H _{arom.} , 4-CF ₃ O-C ₆ H ₄ -N), 6.98-7.10 (m, 2H _{arom.} , 4-F-C ₆ H ₄ -C), 7.32-7.50 (m, 2H _{arom.} , 4-F-C ₆ H ₄ -C)	47.81-47.98 (m, 1F, 4-F-C ₆ H ₄ -C), 103.34 (bs, 3F, 4-CF ₃ O-C ₆ H ₄ -N)
5q	1.12-1.19 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.26-1.33 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.4$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.71-4.27 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.77 (d, $^3J_{\text{PH}} = 22.8$ Hz, 1H, CH), 4.85 (bs, 1H, NH), 6.44-6.55 (m, 2H _{arom.} , 4-F-C ₆ H ₄ -N), 6.75-6.88 (m, 2H _{arom.} , 4-F-C ₆ H ₄ -N), 7.55-7.64 (m, 4H _{arom.} , 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -C)	35.50-35.64 (m, 1F, 4-F-C ₆ H ₄ -N), 99.26-99.28 (q, $^7J_{\text{PF}} = 2.5$ Hz, 3F, 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -C)
5r	1.13-1.20 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.27-1.34 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.70-4.29 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.86 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 24.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, CH), 5.54 (m, 1H, NH), 6.57-6.65 (m, 2H _{arom.} , 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N), 7.30-7.38 (m, 2H _{arom.} , 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N), 7.57-7.66 (m, 4H _{arom.} , 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -C)	98.80-98.81 (q, $^7J_{\text{PF}} = 2.4$ Hz, 3F, 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -C), 100.10 (bs, 3F, 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N)
5s	1.12-1.19 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.26-1.34 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.70-4.27 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.78 (d, $^2J_{\text{PH}} = 24.8$ Hz, 1H, CH), 5.05 (bs, 1H, NH), 6.49-6.57 (m, 2H _{arom.} , 4-CF ₃ O-C ₆ H ₄ -N), 6.93-7.01 (m, 2H _{arom.} , 4-CF ₃ O-C ₆ H ₄ -N), 7.55-7.65 (m, 4H _{arom.} , 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -C)	99.18-99.20 (q, $^7J_{\text{PF}} = 2.5$ Hz, 3F, 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -C), 103.28 (bs, 3F, 4-CF ₃ O-C ₆ H ₄ -N)
5t	1.10-1.17 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.25-1.32 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.4$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.68-4.26 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.45 (bs, 1H, NH), 4.71 (d, $^2J_{\text{PH}} = 24.3$ Hz, 1H, CH), 6.46-6.57 (m, 2H _{arom.} , 4-F-C ₆ H ₄ -N), 6.76-6.88 (m, 2H _{arom.} , 4-F-C ₆ H ₄ -N), 7.15-7.23 (m, 2H _{arom.} , 4-CF ₃ O-C ₆ H ₄ -C), 7.46-7.54 (m, 2H _{arom.} , 4-CF ₃ O-C ₆ H ₄ -C)	35.00-35.15 (m, 1F, 4-F-C ₆ H ₄ -N), 103.63 (bs, 3F, 4-CF ₃ O-C ₆ H ₄ -C)
5u	1.10-1.17 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.26-1.33 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.4$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.66-4.27 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.79 (d, $^2J_{\text{PH}} = 24.5$ Hz, 1H, CH), 5.38 (bs, 1H, NH), 6.58-6.65 (m, 2H _{arom.} , 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N), 7.16-7.24 (m, 2H _{arom.} , 4-CF ₃ O-C ₆ H ₄ -C), 7.31-7.39 (m, 2H _{arom.} , 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N), 7.47-7.55 (m, 2H _{arom.} , 4-CF ₃ O-C ₆ H ₄ -C)	100.49 (bs, 3F, 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N), 103.89 (bs, 3F, 4-CF ₃ O-C ₆ H ₄ -C)
5v	1.10-1.17 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.25-1.33 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.4$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.66-4.26 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.72 (d, $^2J_{\text{PH}} = 24.5$ Hz, 1H, CH), 6.50-6.58 (m, 2H _{arom.} , 4-CF ₃ O-C ₆ H ₄ -N), 6.93-7.02 (m, 2H _{arom.} , 4-CF ₃ O-C ₆ H ₄ -N), 7.16-7.24 (m, 2H _{arom.} , 4-CF ₃ O-C ₆ H ₄ -C), 7.46-7.55 (m, 2H _{arom.} , 4-CF ₃ O-C ₆ H ₄ -C)	103.01 (bs, 3F, 4-CF ₃ O-C ₆ H ₄ -N), 103.61 (bs, 3F, 4-CF ₃ O-C ₆ H ₄ -C)

TABELLE III (Continued)

Nr.	$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm]; $^nJ_{\text{XY}}$ [Hz]	$^{19}\text{F-NMR}$: δ [ppm]
5w	1.15-1.22 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.26-1.34 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.72-4.26 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.64 (d, $^2J_{\text{PH}} = 24.4$ Hz, 1H, CH), 4.73 (bs, 1H, NH), 6.44-6.55 (m, 2H _{arom.} , 4-F-C ₆ H ₄ -N), 6.76-6.89 (m, 2H _{arom.} , 4-F-C ₆ H ₄ -N), 7.06-7.36 (m, 3H _{arom.} , 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -C)	23.36-23.56 (m, 1F, 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -C), 24.92-25.19 (m, 1F, 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -C), 35.56-35.73 (m, 1F, 4-F-C ₆ H ₄ -N)
5x	1.15-1.22 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.27-1.34 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.72-4.27 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.67 (d, $^2J_{\text{PH}} = 24.6$ Hz, 1H, CH), 5.12 (bs, 1H, NH), 6.21-6.30 (m, 1H _{arom.} , 3-F-C ₆ H ₄ -N), 6.32-6.46 (m, 2H _{arom.} , 3-F-C ₆ H ₄ -N), 6.99-7.37 (m, 1H _{arom.} , 3-F-C ₆ H ₄ -N + 3 H _{arom.} , 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -C)	23.33-23.61 (m, 1F, 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -C), 24.97-25.24 (m, 1F, 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -C), 49.31-49.52 (m, 1F, 3-F-C ₆ H ₄ -N)
5y	1.08-1.15 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.20-1.27 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.65-4.20 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.47 (bs, 1H, NH), 4.53 (d, $^2J_{\text{PH}} = 24.3$ Hz, 1H, CH), 6.13-6.21 (m, 1H _{arom.} , 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -N), 6.23-6.35 (m, 1H _{arom.} , 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -N), 6.76-6.90 (m, 1H _{arom.} , 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -N), 7.00-7.28 (m, 3H _{arom.} , 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -C)	10.57-10.79 (m, 1F, 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -N), 23.58-23.86 (m, 1F, 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -C), 25.01-25.40 (m, 1F, 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -N + 1F, 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -C)
5z	1.15-1.23 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.27-1.34 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.72-4.27 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.72 (d, $^2J_{\text{PH}} = 24.5$ Hz, 1H, CH), 5.25 (bs, 1H, NH), 6.56-6.63 (m, 2H _{arom.} , 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N), 7.08-7.40 (m, 3H _{arom.} , 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -C + 2H _{arom.} , 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N)	23.72-24.00 (m, 1F, 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -C), 25.31-25.56 (m, 1F, 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -C), 100.45 (bs, 3F, 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -N)
5z'	1.15-1.22 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)), 1.27-1.34 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (2)), 3.73-4.27 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ (1)+(2)), 4.62 (bs, 1H, NH), 4.67 (d, $^2J_{\text{PH}} = 24.4$ Hz, 1H, CH), 6.49-6.58 (m, 2H _{arom.} , 4-CF ₃ -O-C ₆ H ₄ -N), 6.93-7.02 (m, 2H _{arom.} , 4-CF ₃ -O-C ₆ H ₄ -N), 7.07-7.38 (m, 3H _{arom.} , 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -C)	23.42-23.70 (m, 1F, 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -C), 25.03-25.31 (m, 1F, 3,4-F ₂ -C ₆ H ₃ -C), 103.31 (bs, 3F, 4-CF ₃ -O-C ₆ H ₄ -N)

DANK

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen der Arbeitsgemeinschaft Fluorchemie des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert. Wir danken dem "Fonds der Chemischen Industrie e.V." für Sachmittel, der Fa. Bayer AG/Leverkusen und der Fa. Riedel-de-Haën/Seelze für die Bereitstellung von fluorierten Benzaldehyden, Anilinen und Diethylphosphit. Für Elementaranalysen bedanken wir uns bei Herrn Prof. Dr. K. Hafner, Darmstadt; sowie für Untersuchungen zum Pflanzenschutzscreening und Elementaranalysen bei der Fa. Bayer AG/Pflanzenschutzzentrum Monheim. Herrn Dipl.-Chem. H. Dronia danken wir für die Berechnungen zu Molekülstrukturen.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

1. P. Kafarski und P. Mastalerz, *Beitr. z. Wirkstoffforsch.*, **21**, 1 (1984).
2. P. Kafarski und B. Lejczak, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **63**, 193 (1991).

3. K. A. Petrov, V. A. Chauzov und T. S. Erokhima, *Usp. Khim.*, **43**, 2045 (1974).
4. V. P. Kukhar' und V. A. Solodenko, *Usp. Khim.*, **56**, 1504 (1987).
5. G. A. Flynn, B. W. Beight, E. H. W. Bohme und B. W. Metcalf, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 285 (1985).
6. L. Maier, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **56**, 5 (1991).
7. L. Maier und P. J. Diel, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **57**, 57 (1991).
8. a) L. Maier, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **53**, 43 (1990); b) L. Maier, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **51/52**, 7 (1990).
9. L. Maier und H. Spörri, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **61**, 69 (1991).
10. L. Maier und P. J. Diel, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **62**, 15 (1991).
11. G. Hägele, U. Gruß und H. Dronia, *J. Fluorine Chem.*, **54**, 285 (1991); XIIIth International Symposium of Fluorine Chemistry, Bochum 1991, Poster p. 35.
12. G. Hägele, U. Gruß und H. Dronia, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **77**, 318 (1993); XIIIth International Conference on Phosphorus Chemistry, Toulouse 1992, Poster II-131.
13. P. M. Maginnity und J. L. Eisenmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6119 (1952).
14. R. W. Layer, *Chem. Rev.*, **63**, 489 (1963).
15. H. B. Bürgi und J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta*, **53**, 1747 (1970).
16. H. Zimmer und J. P. Bercz, *Liebigs Ann. Chem.*, **686**, 107 (1965).
17. A. N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **83**, 865 (1952); *Chem. Abstr.*, **47**, 4300 (1953).
18. B. P. Lugovkin, *Zh. Obshch. Khim.*, **40**, 2391 (1970).
19. T. P. Zeleneva, S. I. Patlina, L. K. Vasyanina und E. E. Nifant'ev, *Zh. Obshch. Khim.*, **49**, 554 (1979).
20. H. J. Ha und G. S. Nam, *Synth. Commun.*, **22**, 1143 (1992).
21. L. K. Lukanov und A. P. Venkov, *Synthesis*, 263 (1992).
22. V. V. Orlovskii, B. A. Vovsi und L. F. Zakharova, *Zh. Obshch. Khim.*, **42**, 1165 (1972).
23. E. K. Fields, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1528 (1952).
24. V. Jagodic, *Chem. Ber.*, **93**, 2308 (1960).
25. R. Gancarz und J. S. Wieczorek, *J. Prakt. Chem.*, **322**, 213 (1980).
26. Z. Ruzic-Toros, B. Kojic-Prodic und M. Slujkic, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **34**, 3110 (1978).
27. M. D. Crenshaw, S. J. Schmolka, H. Zimmer, R. Whittle und R. C. Elder, *J. Org. Chem.*, **47**, 101 (1982).
28. G. Hägele, H. Dronia, U. Gruß, R. Spiske und R. Fuhler, *Publikation in Vorbereitung*.
29. a) G. Hägele und W. Kückelhaus, *QCPE-Programme JOBO und HAMA*; b) R. Fuhler und G. Hägele; *PC-Programm JAHMA*, von den Autoren erhältlich.
30. A. Roe und J. A. Montgomery, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 910 (1953).