

Synthesen und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen trifluormethylsubstituierter Adamantane

Helmut Duddeck *, Martin Spitzer und Gerd Bolte

Abteilung für Chemie der Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 1. Juni 1984

Die Synthesen verschiedener Brückenkopf-substituierter Trifluormethyladamantane werden beschrieben. Die ^{13}C -NMR-Daten dieser Verbindungen stützen unsere früheren Hypothesen von hyperkonjugativen Mechanismen beim γ -*anti*-Effekt und der intramolekularen Wechselwirkung zweier Substituenten in W-Anordnung, wenn diese freie Elektronenpaare am Zentralatom besitzen.

Syntheses and ^{13}C NMR Spectroscopic Investigations of Trifluoromethyl-substituted Adamantanes

The syntheses of several bridgehead-substituted trifluoromethyladamantanes are described. The ^{13}C NMR data of these compounds support our earlier hypotheses of hyperconjugative mechanisms in γ -*anti* effects and intramolecular interactions of substituents in W arrangements if their central atom is bearing lone electron pairs.

In einer Reihe von Arbeiten haben wir γ -*anti*-Effekte verschiedener Substituenten auf die ^{13}C -chemische Verschiebung in mono- und β -disubstituierten Adamantanen untersucht¹⁻³⁾ und dabei festgestellt, daß diese zumindest teilweise einem hyperkonjugativen Mechanismus unterliegen, wenn sich am Zentralatom des Substituenten ein oder mehrere freie Elektronenpaare befinden (Das Zentralatom des Substituenten ist dasjenige Atom, das direkt am α -Kohlenstoff des Adamantangerüsts gebunden ist.) Diese Interpretation wurde kürzlich durch unsere Ergebnisse mit elektropositiven Substituenten wie $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ untermauert⁴⁾. De Haan et al⁵⁾ haben die Vermu-

Schema 1 *)

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
X	CF ₃	CF ₃	CF ₃	CF ₃	CF ₃	CF ₃	CF ₃	CF ₃	COF	COF
Y	H	F	OH	OAc	Cl	Br	CF ₃	CF ₃	H	F
	10	11	12	13	14	15	16			
X	COF	CBr ₃	CBr ₃	CH ₃	CH ₃	NNCF ₃	NNCF ₃			
Y	COF	H	Br	OH	Br	H	OH			

*) Aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit sind die Kohlenstoffatome in den 1,3-disubstituierten Adamantanen so numeriert, daß die Substituenten X sich immer an C-1 befinden, auch wenn dies nicht immer der IUPAC-Nomenklatur entspricht.

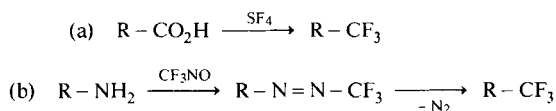
tung geäußert, daß die genannten Effekte auch auf durch den Raum wirkende Einflüsse elektrischer Felder (Dipol-Wechselwirkung) zurückzuführen sein könnten. Aus diesem Grunde waren wir an der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchung von Verbindungen mit solchen Substituenten interessiert, die zwar keine freien Elektronenpaare am Zentralatom haben, die aber deutlich elektronegativer sind und ein entsprechendes Dipolmoment besitzen. Hierzu bot sich besonders die Trifluormethylgruppe an, die hinsichtlich dieser letzteren Kriterien einer Hydroxygruppe und einem Fluoratom ähnelt⁶⁻⁸⁾.

Im folgenden berichten wir über Synthesen und ^{13}C -NMR-Spektren verschiedener 3-substituierter 1-Trifluormethyladamantane **1**–**7**.

Synthesen

Zur Einführung einer Trifluormethylgruppe am Brückenkopfatom des Adamantans standen zwei Synthesewege zur Verfügung. Trifluormethyladamantan (**1**) wurde bereits früher auf den beiden in Schema 2 angegebenen Reaktionswegen dargestellt. Bei der Reaktion (a)^{9,10)} fand eine Autorengruppe¹¹⁾ zudem beträchtliche Mengen **2** im Produktgemisch. Die Synthese von **1** nach Reaktion (b) ist von *de Meijere* et al.¹²⁾ beschrieben worden. Weil die Ausgangsverbindungen und die Reagenzien besser verfügbar waren, entschieden wir uns bei der Darstellung der 3-substituierten 1-Trifluormethyladamantane **2**–**7** für die SF_4 -Reaktion; nur der Alkohol **3** wurde zusätzlich aus dem entsprechenden Aminoalkohol mit CF_3NO synthetisiert (siehe auch Experimenteller Teil).

Schema 2



Bei der Umsetzung von 1-Adamantancarbonsäure mit SF_4 nach Lit.⁹⁻¹¹⁾ erhielten wir nur geringe Ausbeuten an **1** (ca. 3% laut GC). Da bekannt ist, daß Säurefluoride Zwischenstufen bei der Fluorierung von Carbonsäuren zu den CF_3 -Derivaten sind^{13,14)}, vermuteten wir, daß ein großer Teil des Restes das Säurefluorid **8** war. Ein GC-Vergleich unseres Ansatzes mit unabhängig synthetisiertem **8** (1-Adamantancarbonsäurechlorid + NaF ¹⁵⁾) bestätigte dies. Ein ähnliches Ergebnis erhielten wir bei der SF_4 -Reaktion von 3-Bromadamantancarbonsäure. Hier konnten wir das Säurefluorid **9** in geringer Ausbeute isolieren und eindeutig charakterisieren.

Dmowski und *Koliński*¹⁶⁾, berichteten, daß HF den zweiten Reaktionsschritt ($\text{R}-\text{COF} \rightarrow \text{R}-\text{CF}_3$) katalysiert, was bereits durch Zugabe einer geringen Menge Wasser bewirkt wird. Mit dieser Modifikation unserer Reaktionsbedingungen erhielten wir in der Tat höhere Ausbeuten und konnten ausgehend von 1-Adamantancarbonsäure ebenfalls größere Mengen **2** isolieren. Erwartungsgemäß ergab die Umsetzung von 1,3-Adamantandicarbonsäure¹⁷⁾ 1,3-Bis(trifluormethyl)adamantan^{10,12)} (**7**), wenn auch in nur schlechter Ausbeute (13%).

Die Chlor- und Bromderivate **5** und **6** sind durch Halogenaustausch aus dem Tetrafluorid **2** zugänglich. Dabei erwiesen sich die entsprechenden Bortrihalogenide als die

günstigsten Reagenzien. So reagiert **2** mit BBr_3 unter Argon bei Raumtemperatur in wenigen Minuten mit sehr guter Ausbeute. Läßt man die Reaktionspartner dagegen in einem geschlossenen Gefäß drei Tage bei 60°C stehen, erfolgt ein vollständiger Halogenaustausch, und man isoliert ausschließlich das Tetrabromderivat **12**. Unter analogen Bedingungen entsteht **11** aus **1**. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu Berichten einer russischen Arbeitsgruppe¹⁸⁾, wonach eine CF_3 -Gruppe gegenüber BBr_3 völlig inert sein soll und der Halogenaustausch erst bei AlBr_3 -Zugabe erfolgt. Die Darstellung von **5** aus **2** mit BCl_3 gelingt ebenfalls glatt.

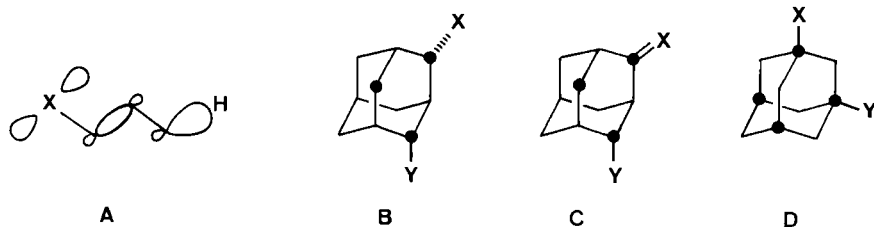
Durch Hydrolyse von **6** in wäßrigem Dioxan ist der Alkohol **3** zugänglich¹⁹⁾. In unserem Falle war die Reaktion aber sehr langsam (2% Umsatz in sechs Stunden), konnte jedoch durch Zugabe von Silberacetat erheblich beschleunigt werden. Dabei isolierten wir neben **3** auch das Acetat **4** als Nebenprodukt.

^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen **1–9** und **11–14** sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Beteiligung hyperkonjugativer Übertragungsmechanismen beim γ -*anti*-Effekt von Substituenten mit freien Elektronenpaaren^{1–4)} (Formel **A** in Schema 3) äußert sich unter anderem darin, daß in α,γ -disubstituierten Verbindungen wie z. B. **B** und **C** Wechselwirkungseffekte Δ , d. h. Nichtadditivitäten der individuellen Substituenteneffekte, nur an den mit einem Punkt bezeichneten Kohlenstoffatomen auftreten, die durchweg negativ sind [$\Delta = \delta(\text{experimentell}) - \delta(\text{berechnet})$]^{2,4)}. Die Wechselwirkungseffekte an den unsubstituierten Kohlenstoffatomen erklären sich aus einer Modulation der einzelnen γ -Effekte von X und Y durch ihre intramolekulare Substituentenwechselwirkung¹⁾. Analoge Effekte sind im Molekülsystem **D** zu beobachten²¹⁾, das die gleiche Orientierung der Substituenten aufweist.

Schema 3



Ein Vergleich der Δ -Werte bei den trifluormethylsubstituierten Adamantanen **2–7** mit entsprechenden Derivaten, bei denen die CF_3 -Gruppe durch OH oder F ersetzt ist, sollte Antwort auf die eingangs gestellte Frage geben, ob die früher beobachteten Nichtadditivitäten^{2,4)} auf hyperkonjugative, d. h. durch die Bindungen wirkende, oder auf Feldeffekte zurückzuführen sind. Die dazu erforderlichen Daten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 1. ^{13}C -chemische Verschiebungen der Adamantanderivate **1** – **9** und **11** – **14**^{a)}

C-Atom	1	2	3	4	5	6	7	8	9	11	12	13 ²⁰⁾	14 ²⁰⁾
C-1	38.6	42.8	42.4	42.5	42.6	43.0	38.9	40.5	– ^{b)}	67.9	63.2 ^{c)}	33.4	35.0
C-2	34.6	40.0	42.5	38.9	44.5	45.9	32.2	37.8	42.8	38.0	48.8	52.2	55.9
C-3	27.3	91.3	67.8	79.1	65.9	61.6	38.9	27.4	91.1	28.6	62.8 ^{c)}	68.9	65.7
C-4/C-10	36.3	41.7	44.3	40.5	46.5	48.0	33.7	36.1	41.6	36.1	47.8	44.6	48.4
C-5/C-7	27.3	30.2	29.6	29.8	30.3	31.0	26.5	27.4	30.5	28.6	31.9	31.0	32.5
C-6	36.3	34.7	34.6	35.2	34.4	34.4	35.1	36.1	34.5	36.1	34.2	35.4	34.7
C-8/C-9	34.6	33.5	33.6	33.9	33.1	33.1	33.7	37.8	36.8	38.0	36.5	43.3	42.5
CF ₃	128.4	127.4	127.8	127.7	127.4	127.2	127.9	–	–	–	–	–	–
CBr ₃	–	–	–	–	–	–	–	–	–	50.4	54.0	–	–
CH ₃	–	–	–	22.4	–	–	–	–	–	–	–	30.3	30.1
C=O	–	–	–	170.0	–	–	–	167.0	165.2	–	–	–	–

a) δ -Werte relativ zu TMS ($\delta = 0$). Die Signalzuordnung erfolgte mit Hilfe der „Off-Resonanz“-Spektren, der ^{13}C - ^{19}F -Kopplungen und von Intensitätsvergleichen. – b) Nicht beobachtet. – c) Die Werte können paarweise vertauscht sein.

Tab. 2. Wechselwirkungseffekte Δ in verschiedenen 1,3-disubstituierten Adamantanen^{a)}

Substituenten X	Y	Adamantan	C-1	C-3	C-5/C-7
CF ₃	F	2	+ 1.3	+ 0.1	0.0
CF ₃	OH	3	+ 2.5	+ 1.1	0.0
CF ₃	OAc	4	+ 1.7	+ 0.2	+ 0.3
CF ₃	Cl	5	+ 0.8	- 1.1	- 0.2
CF ₃	Br	6	+ 0.3	- 3.7	- 0.4
CF ₃	CF ₃	7	+ 1.5	+ 1.5	+ 0.4
OH	OH	in Lit. ²²⁾	- 0.2	- 0.2	- 1.8
F	F	in Lit. ²¹⁾	- 2.0	- 2.0	- 2.9
F	Br	in Lit. ²¹⁾	- 4.3	- 7.2	- 2.2
Br	Br	in Lit. ²¹⁾	- 8.3	- 8.3	- 1.7
CH ₃	OH	13 ²⁰⁾	+ 1.2	+ 0.6	- 0.2
CH ₃	Br	14 ²⁰⁾	+ 1.0	- 1.2	- 0.5

a) In ppm, $\Delta = \delta(\text{experimentell}) - \delta(\text{berechnet})$; zur Definition der Δ -Werte vgl. Lit.^{2,4)}.

Die Δ -Werte der Verbindungen **2–7** unterscheiden sich sowohl in ihrer Größe als auch in ihrem Vorzeichen grundsätzlich von denen für 1,3-Adamantandiol²²⁾ und die Dihaloadamantane²¹⁾. Dies wird besonders an den Signalen der unsubstituierten Atome C-5 und C-7 deutlich. Dagegen sind die Δ -Werte von **3** und **6** denen der entsprechenden 1-Methylderivate **13** und **14**²⁰⁾ recht ähnlich, so daß angenommen werden muß, daß der γ -Effekt einer CF₃-Gruppe nicht wesentlich von ihren induktiven und dipolaren Eigenschaften bestimmt wird. Allenfalls der Δ -Wert von - 3.7 für C-3 in **6** könnte durch Feldeffekte entstehen, da die C-3–Br-Bindung leicht polarisierbar ist und der C-1–CF₃-Dipol eine Ladungsverschiebung innerhalb dieser Bindung in eine Richtung induzieren könnte, die zu einer stärkeren Abschirmung von C-3 führt. Diese Interpretation läßt sich auch auf den allerdings deutlich geringeren Δ -Wert von C-3 in **5** anwenden. Analoge Effekte haben wir kürzlich auch bei anderen disubstituierten Adamantanen beobachtet^{3,23)}.

Die bei den trifluormethylsubstituierten Adamantanen **2–7** erhaltenen Ergebnisse stellen also eine überzeugende Stützung unserer Hypothese dar, daß bei Substituenten mit freien Elektronenpaaren am Zentralatom der hyperkonjugative Mechanismus (Formel **A**) eine wichtige Rolle spielt und daß dies auch bei intramolekularen Wechselwirkungen zweier solcher Substituenten in W-Anordnung (z. B. Formeln **B–D**) der Fall ist.

¹⁹F-NMR-Daten

Weder die ¹⁹F-chemischen Verschiebungen der CF₃-Gruppen von **1–7** noch die ¹³C-¹⁹F-Kopplungskonstanten variieren signifikant, wenn verschiedene Substituenten an C-3 eingeführt werden. Ihre Werte bewegen sich zwischen $\delta = -82.5$ und -83.6 bzw. $^1J_{\text{CF}} = 280.2$ und 280.8 Hz. In den Azoverbindungen **15** und **16** betragen die δ -Werte -74.3 bzw. -74.4 , und für das Fluoratom an C-3 in **2** fanden wir $\delta = -134.2$ und $^1J_{\text{CF}} = 184.7$ Hz. Die Kopplungen der CF₃-Fluorkerne über zwei Bindun-

gen ($^2J_{\text{CF}}$) liegen durchweg zwischen 25.4 und 26.1 Hz, während man für die entsprechenden $^3J_{\text{CF}}$ -Kopplungen Werte von 1.8 bis 2.4 Hz mißt.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. A. Haas sehr herzlich für die Überlassung von Fluorierungsreagenzien und benötigten Apparaturen. Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* finanziell unterstützt.

Experimenteller Teil *)

IR-Spektren: Perkin-Elmer IR 257, in KBr. – ^1H -NMR-Spektren: Varian T-60 oder Bruker WP-80, in CDCl_3 mit TMS als internem Standard. – ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WH-90 oder WM-250, in CDCl_3 mit TMS als internem Standard. – ^{19}F -NMR-Spektren: Bruker WP-80, in CDCl_3 mit CFCl_3 als internem Standard. – Massenspektren: Varian-MAT CH-5 oder CH-7 (70 eV). – Die Umsetzungen mit SF_4 erfolgten in einem Metallautoklaven der Fa. Haage, Apparatebau, Mülheim (Ruhr), mit einem Volumen von 300 ml. – Photolysen wurden mit einer Quecksilber-Mitteldrucklampe in einem Quarztauschsack durchgeföhrt. – Säulenchromatographische Trennungen (SC) erfolgten an Kieselgel mit Gemischen aus Petrolether (Siedebereich 60–90°C) und Dichlormethan bzw. Aceton oder durch präparative Gaschromatographie (GC) mit einem Gaschromatographen Varian 920 (10% SE 30 auf Chromosorb W-AW, Trägergas Helium). – Alle Ausbeuten (isolierte Ausbeuten nach Trennung oder Reinigung), physikalischen, spektroskopischen und analytischen Daten der Verbindungen **1**–**12**, **15** und **16** sind in Tab. 3 zusammengestellt. – Die Schmelzpunkte wurden in geschlossenen Kapillaren bestimmt.

1-(Trifluormethyl)adamantan (1) und 3-Fluor-1-(trifluormethyl)adamantan (2): In einem Metallautoklaven wurden zu 56 mmol (10.18 g) 1-Adamantancarbonsäure (Fa. Aldrich) und 5.5 mmol (100 mg) Wasser 278 mmol (30.0 g) Schwefeltetrafluorid kondensiert; danach wurde das Gemisch 40 h bei 180°C geschüttelt. Nach dem Abkühlen und Entfernen der leicht flüchtigen Bestandteile wurde das Reaktionsgemisch in Petrolether aufgenommen, von den festen Bestandteilen abfiltriert, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren und Verdampfen des Petrolethers wurde der Rückstand destilliert, um den bei der Reaktion entstandenen Schwefel zu entfernen. Anschließend wurde das Destillat durch SC (Petrolether/Dichlormethan, 20: 1) in die Komponenten **1** (4.44 g, 39%) und **2** (7.30 g, 58%) aufgetrennt.

1,3-Bis(trifluormethyl)adamantan (7): Wie oben bei der Reaktion zu **1** und **2** beschrieben, wurden 9 mmol (1.97 g) 1,3-Adamantandicarbonsäure¹⁷⁾ zu 296 mg (13%) **7** umgesetzt. Hier erfolgte die Reinigung durch präparative GC.

3-Chlor-1-(trifluormethyl)adamantan (5): Zu 3.3 mmol (730 mg) **2** wurden unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff 1.6 mmol (188 mg) Bortrichlorid kondensiert. Das Gemisch wurde in einem geschlossenen Gefäß auf Raumtemp. gebracht, wobei Reaktion eintrat. Nach 15 min wurde das Gemisch auf Eis gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die übliche Aufarbeitung und SC (Petrolether/Dichlormethan, 20: 1) ergaben 652 mg (83%) **5** als farbloses Öl.

3-Brom-1-(trifluormethyl)adamantan (6): 2.3 mmol (500 mg) **2** und 0.8 mmol (200 mg) Bortribromid wurden bei Raumtemp. unter Argon zusammengegeben, wobei sofort Reaktion eintrat. Nach 10 min. Röhren wurden 5 ml Eis/Wasser und danach festes Natriumhydrogensulfid zugegeben, bis die wäßrige Phase entfärbt war. Dann wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die übliche Aufarbeitung und SC (Petrolether/Dichlormethan, 20: 1) lieferte 540 mg (85%) **6**.

*) Zur Nomenklatur siehe Fußnote zu Schema 1.

Tab. 3. Ausbeuten, physikalische, spektroskopische und analytische Daten der Adamantanverbindungen 1–12, 15 und 16

Verbin- dung	% Ausb.	Aussehen oder Schmp. [°C]	IR [cm ⁻¹]	¹ H-NMR, δ-Werte	MS, m/e-Werte (Intensität)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H
1 ⁹⁻¹²	39	farb- loses Öl	2900, 2850, 1340, 1280, 1150, 1100	2.2–1.85 (m, 3H), 1.85–1.6 (m, 12H)	204 (0.1, M ⁺), 185 (1), 165 (1), 135 (100)	C ₁₁ H ₁₅ F ₃ (204.23)	
2 ¹¹	58	41–42 ¹¹⁾	2920, 2860, 1345, 1275, 1135, 1080, 990	2.55–2.1 (m, 2H), 2.0–1.5 (m, 12H)	222 (11, M ⁺), 203 (1), 183 (1), 153 (100)	C ₁₁ H ₁₄ F ₄ (222.22)	
3	16 nach Lit. ¹²⁾ , 62 aus 6	82	2910, 2860, 1340, 1275, 1175, 1140	2.45–2.15 (m, 2H), 1.8–1.55 (m, 13H)	220 (62, M ⁺), 176 (11), 162 (92), 95 (100)	C ₁₁ H ₁₅ F ₃ O (220.23)	Ber. 59.99 6.87 Gef. 60.60 7.00
4	16	farb- loses Öl	2920, 2860, 1715, 1365, 1240, 1135, 1065	2.40–2.20 (m, 2H), 2.15–2.0 (m, 5H), 1.97 (s, 3H), 1.8 bis 1.55 (m, 7H)	262 (4, M ⁺), 220 (3), 203 (37), 202 (100), 160 (56)	C ₁₃ H ₁₇ F ₃ O ₂ (262.27)	Ber. 59.53 6.53 Gef. 58.85 6.95
5	83	farb- loses Öl	2940, 2860, 1340, 1280, 1175, 1150, 1130, 1045	2.45–2.2 (m, 2H), 2.2–2.05 (m, 6H), 1.8–1.55 (m, 6H)	240/238 (0.8/ 0.3, M ⁺), 203 (100), 161 (11), 135 (13)	C ₁₁ H ₁₄ ClF ₃ (238.68)	Ber. 55.35 5.91 Gef. 55.64 6.07
6	85	farb- loses Öl	2910, 2860, 1320, 1280, 1175, 1130, 965	2.45–2.1 (m, 8H), 1.9–1.6 (m, 6H)	265/263 (0.1/ 0.1, M ⁺ – F), 203 (100), 161 (12)	C ₁₁ H ₁₄ BrF ₃ (283.14)	Ber. 46.66 4.98 Gef. 47.40 5.05
7 ^{10,12}	13	farb- loses Öl	2920, 2860, 1315, 1275, 1150, 1125	2.35–2.1 (m, 2H), 1.85–1.6 (m, 12H)	272 (5, M ⁺), 253 (1), 233 (1), 203 (100)	C ₁₂ H ₁₄ F ₆ (272.23)	
8	54	zer- setzlich	2900, 2840, 1810, 1175, 1020	2.15–1.85 (m, 9H), 1.8–1.65 (m, 6H)	182 (5, M ⁺), 135 (100)	C ₁₁ H ₁₅ FO (182.23)	

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verbin- dung	% Ausb.	Aussehen oder Schmp. [°C]	IR [cm ⁻¹]	¹ H-NMR, δ -Werte	MS, <i>m/e</i> -Werte (Intensität)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H
9	2.5	zer- setzlich	2920, 2860, 1820, 1360, 1340, 1200, 1110, 1060, 980	—	200 (3, M ⁺), 168 (21), 153 (100)	C ₁₁ H ₁₄ F ₂ O (200.22)	
10	54	zer- setzlich	2930, 2860, 1820, 1150	—	288 (2, M ⁺), 181 (100), 153 (19), 133 (16)	C ₁₂ H ₁₄ F ₂ O ₂ (288.23)	
11	85	133–136	2900, 2850, 1345, 1305, 970	2.25–1.95 (m, 9H), 1.7–1.5 (m, 6H)	309/307/305 (3/6/3, M ⁺ – Br), 227/225 (5/5), 135 (100)	C ₁₁ H ₁₂ Br ₃ (386.98)	Ber. 34.14 3.91 Gef. 34.25 3.90
12	82	128	2905, 2850, 1330, 1305, 1280, 830	2.63 (br. s, 2H), 2.45–2.15 (m, 6H), 2.15–2.0 (m, 4H), 1.85–1.5 (m, 2H)	389/387/385/ 383 (33/100/96/ 32, M ⁺ – Br), 307/ 305/303 (15/24/11)	C ₁₁ H ₁₄ Br ₄ (465.89)	Ber. 28.36 3.03 Gef. 28.35 3.10
15 ¹²⁾	84	45	2910, 2850, 1565, 1235, 1190	2.35–2.05 (m, 3H), 1.95–1.65 (m, 12H)	213 (0.4, M ⁺ – F), 135 (100)	C ₁₁ H ₁₃ F ₃ N ₂ (232.25)	
16	84	96–97	3580, 3400, 2940, 2850, 1565, 1240, 1195, 1125, 1020	2.55–2.3 (m, 2H), 1.9–1.35 (m, 13H)	229 (3, M ⁺ – F), 151 (91), 95 (83), 93 (100)	C ₁₁ H ₁₃ F ₃ N ₂ O (248.25)	Ber. 53.22 6.09 ^{a)} Gef. 53.55 6.05

a) Ber. N 11.29, gef. N 11.75.

3-Hydroxy-1-(trifluormethyl)adamantan (3) und 3-Acetoxy-1-(trifluormethyl)adamantan (4): In 40 ml Dioxan, 10 ml Wasser und 4.8 mmol (800 mg) Silberacetat wurden 3.8 mmol (1.07 g) **6** für 4 h unter Rückfluß erhitzt. Der feste Rückstand wurde heiß abfiltriert und das Filtrat mit Dichlormethan extrahiert. Um das Dioxan zu entfernen, wurde die organische Phase mehrfach mit Wasser gewaschen. Die übliche Aufarbeitung und SC-Trennung (Petrolether/Aceton, 20:1) ergab 513 mg (62%) **3** und 156 mg (16%) **4**.

Alternative Darstellung²⁴⁾ von 3: In einer Glasbombe mit Teflonhahn nach Young wurden 10 mmol (1.73 g) 3-Amino-1-adamantanol²⁵⁾ in 50 ml Methanol gelöst. Dann wurden 16 mmol (1.58 g) Nitrosotrifluormethan hinzukondensiert und das Gemisch 3 h bei Raumtemp. geschüttelt. Anschließend wurde zunächst das überschüssige CF₃NO bei -40°C und danach das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. SC-Reinigung mit reinem Dichlormethan ergab 2.18 g (84%) **16**. – Eine Lösung von 2 mmol (500 mg) **16** in 100 ml Methanol wurde unter Stickstoff und Rühren mit einer Quecksilber-Mitteldrucklampe bestrahlt. Nach 22 h wurde die Reaktionslösung eingedampft. SC (Petrolether/Aceton, 20:1) lieferte 72 mg (16%) **3**.

1-Adamantancarbonsäurefluorid (8): 30 mmol (6.0 g) frisch destilliertes 1-Adamantancarbonsäurechlorid (aus der Carbonsäure mit Thionylchlorid) wurden in 100 ml trockenem Acetonitril gelöst und mit 120 mmol (5.0 g) getrocknetem Natriumfluorid versetzt. Nach ca. 12stdg. Rückflußsieden, Verdampfen des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes im Wasserstrahlpumpenvak. (Calciumchlorid-Trockenrohr zwischen Apparatur und Wasserstrahlpumpe) erhielten wir 3.0 g (54%) **8**.

1,3-Adamantandicarbonsäuredifluorid (10): Analog zur Darstellung von **8** erhielten wir aus 36 mmol (9.2 g) 1,3-Adamantandicarbonsäuredichlorid und 240 mmol (10.0 g) Natriumfluorid 4.4 g (54%) **10**.

1-(Tribrommethyl)adamantan (11): Ein Gemisch von 0.5 mmol (99 mg) **1** und 0.4 mmol (1.0 g) Bortribromid wurde unter Argon in einen Glasautoklaven gegeben und 3 d auf 60°C erwärmt. Danach wurde das Reaktionsprodukt auf 30 ml Eis/Wasser gegeben, mit Dichlormethan versetzt und mit festem Natriumhydrogensulfid entfärbt. Die übliche Aufarbeitung und SC-Reinigung (Petrolether/Dichlormethan, 20:1) ergaben 158 mg (85%) **11**.

3-Brom-1-(tribrommethyl)adamantan (12): Wie für **11** beschrieben wurden 3.0 mmol (670 mg) **2** und 6.0 mmol (1.5 g) Bortribromid zu 11.5 g (82%) **12** umgesetzt.

¹⁾ H. Duddeck, Tetrahedron **34**, 247 (1978).

²⁾ H. Duddeck und H. T. Feuerhelm, Tetrahedron **36**, 3009 (1980).

³⁾ H. Duddeck und M. R. Islam, Org. Magn. Reson. **21**, 727 (1983).

⁴⁾ H. Duddeck und M. R. Islam, Chem. Ber. **117**, 554 (1984).

⁵⁾ J. W. de Haan, L. J. M. van de Ven, H. Vlems, M. M. E. Scheffers-Sap, H. Gillisen und H. M. Buck, Tetrahedron **36**, 799 (1980).

⁶⁾ J. E. Huheey, J. Phys. Chem. **69**, 3284 (1965).

⁷⁾ V. I. Minkin, O. A. Osipov und Yu. A. Zhdanov, Dipole Moments in Organic Chemistry, Plenum Press, New York 1970.

⁸⁾ O. Exner, Dipole Moments in Organic Chemistry, Thieme, Stuttgart 1975.

⁹⁾ A. M. Aleksandrov, G. I. Danilenko und L. M. Yagupol'skii, Zh. Org. Khim. **9**, 951 (1973) [Chem. Abstr. **79**, 52866n (1973)].

¹⁰⁾ R. E. Moore und G. L. Driscoll, J. Org. Chem. **43**, 4978 (1978).

¹¹⁾ A. P. Khardin, A. D. Popov und P. A. Protopopov, Zh. Vses. Khim. Ova. **21**, 593 (1976) [Chem. Abstr. **86**, 89250c (1977)].

¹²⁾ P. Göltz und A. de Meijere, Angew. Chem. **89**, 892 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 854 (1977).

¹³⁾ W. R. Hasek, W. C. Smith und V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc. **82**, 543 (1960).

¹⁴⁾ W. Dmowski und R. A. Koliński, J. Fluorine Chem. **2**, 210 (1972/73).

- ¹⁵⁾ C. W. Tullock und D. D. Coffman, *J. Org. Chem.* **25**, 2016 (1960).
¹⁶⁾ W. Dmoski und R. A. Koliński, *Pol. J. Chem.* **52**, 547 (1978).
¹⁷⁾ H. Stetter und C. Wulff, *Chem. Ber.* **93**, 1366 (1960).
¹⁸⁾ A. E. Sorochinskii, A. M. Aleksandrov, V. P. Kukhar' und A. P. Krasnoshchek, *Zh. Org. Khim.* **15**, 445 (1979) [*Chem. Abstr.* **90**, 203542j (1979)]; A. E. Sorochinskii, A. M. Aleksandrov und V. P. Kukhar', *Zh. Org. Chem.* **15**, 1555 (1979) [*Chem. Abstr.* **91**, 174882h (1979)]; A. E. Sorochinskii, A. S. Tarasevich, A. M. Aleksandrov und V. P. Kukhar', *Zh. Org. Chem.* **17**, 2339 (1981) [*Chem. Abstr.* **96**, 85113u (1982)].
¹⁹⁾ M. M. Krayushkin, V. V. Sevost'yanova und G. I. Danilenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1969**, 2844 [*Chem. Abstr.* **72**, 78153h (1970)].
²⁰⁾ H. Duddeck, unveröffentlichte Ergebnisse.
²¹⁾ R. R. Perkins und R. E. Pincock, *Org. Magn. Reson.* **8**, 165 (1976).
²²⁾ J. Schraml, H. Jancke, G. Engelhardt, L. Vodička und J. Hlavatý, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **44**, 2230 (1979).
²³⁾ H. Duddeck und A. G. Hanna, *Org. Magn. Reson.*, im Druck.
²⁴⁾ G. Bolte, Dissertation, Univ. Bochum, 1983.
²⁵⁾ A. Donetti und E. Bellora, *Synth. Commun.* **3**, 165 (1966).

[114/84]