

Die einfache Synthese läßt auf neue Wirthohlräume für die Gasteinlagerung in benachbarten Kompartimenten sowie auf noch höhere Oligo-Decker hoffen.

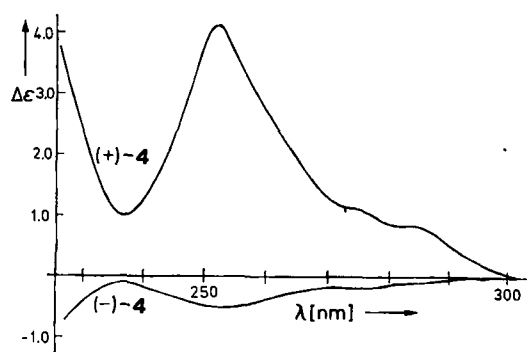


Abb. 1. Circulardichroismus-Spektren der angereicherten Enantiomere von 4 (in CH_2Cl_2).

Arbeitsvorschrift

3/4: 2.00 g (1.80 mmol) 1 [3a], 1.63 g (3.60 mmol) 2a [3a] und 3.70 g (11.3 mmol) CS_2CO_2 werden in 400 mL Benzol und 200 mL Ethanol im 1-L-Kolben (ohne Verdünnungsapparatur!) 8 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird zur Trockne eingedampft, mit Dichlormethan aufgenommen, 3 h unter Rückfluß erhitzt und heiß abfiltriert. Säulenchromatographische Trennung des fast farblosen, pulvrigen Substanzgemisches an Kieselgel (0.063–0.1 mm) mit Dichlormethan/Cyclohexan 7:3 ergibt die beiden Isomere 3 ($R_F=0.6$) und 4 ($R_F=0.23$) in 2 bzw. 4% Ausbeute. Zur weiteren Reinigung von 3 wird mehrfach an einer Kieselgelsäule mit Dichlormethan/Cyclohexan 1:1 chromatographiert ($R_F=0.26$). 4: MS: $[M\text{H}]^+ = 1496$.

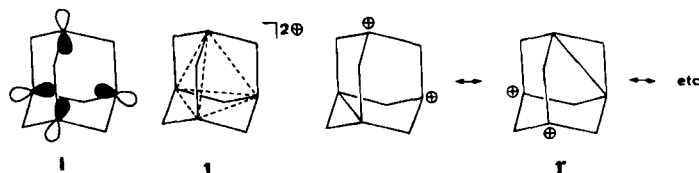
Eingegangen am 13. April 1987 [Z 2202]

Vier-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung mit tetraedrischer Topologie: Experimentelle Verwirklichung dreidimensionaler Homoaromatizität im 1,3-Dehydro-5,7-adamantandiyl-Dikation**

Von Matthias Bremer, Paul von Ragué Schleyer*, Karl Schötz, Michael Kausch und Michael Schindler

Professor George A. Olah zum 60. Geburtstag gewidmet

Vier Orbitale an den Brückenkopf-C-Atomen des Adamantangerüsts sind ins Zentrum des Moleküls gerichtet. Von den vier möglichen Phasenkombinationen ist nur die



nicht entartete I bindend. Wird dieses Molekülorbital mit zwei Elektronen besetzt (Abb. 1), wie z. B. im Dikation $1/1'$, so sollte – sofern die Überlappung ausreichend ist – eine beträchtliche Stabilisierung die Folge sein.

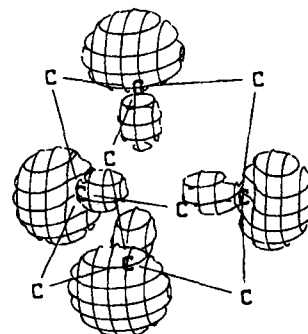


Abb. 1. Jorgensen-Plot des höchsten besetzten Molekülorbitals von 1. (Der STO-3G-Basisatz unterschätzt die Überlappung zwischen den Brückenkopf-atomorbitalen. Ein 3-21G-Plot war programmbedingt nicht möglich.)

Vielversprechende Ideen, basierend auf qualitativen MO-Betrachtungen, haben experimentellen Untersuchungen häufig nicht standhalten können oder haben nur zu enttäuschenden Ergebnissen geführt. Auf Homoaromatizität in neutralen und carbanionischen Verbindungen sei in diesem Zusammenhang hingewiesen^[1]. Solche Ideen sollten zunächst einer quantitativen theoretischen Behandlung auf adäquatem Niveau unterzogen werden, bevor die mit wesentlich größerem Aufwand verbundene experimentelle Untersuchung in Angriff genommen wird.

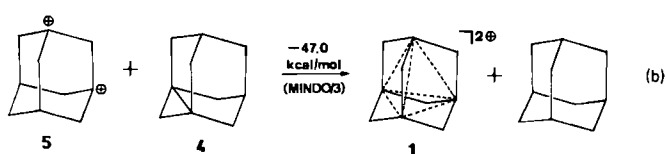
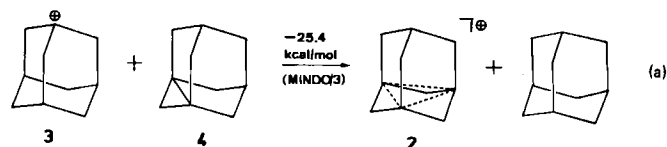
Als dieses Projekt vor etwa zehn Jahren begonnen wurde^[2,3], verwendeten wir MINDO/3^[4] zur Berechnung der isodesmischen Reaktionen (a) und (b). So wurde für die

- [1] a) Übersichts: S. Misumi, T. Otsubo, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 751; b) P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld: *Cyclophanes II*, Academic Press, New York 1983; c) vgl. J. Weiser, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 96 (1984) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 623; d) vgl. D. M. Dubowchik, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 665.
- [2] a) Ein früher beschriebenes Pyridinophan enthält nur vier Brücken, und die Schichten liegen nicht in parallelen Ebenen: I. D. Reingold, W. Schmidt, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2121; b) siehe auch: A. J. Hubert, *J. Chem. Soc. C* 1967, 13.
- [3] a) W. Kißener, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 97 (1985) 782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1985) 794; b) D. Heyer, J.-M. Lehn, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 5869.
- [4] B. Klierer, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 94 (1982) 632; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 618; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1392.
- [5] Röntgen-Strukturanalyse von 8: S. Franken, H. Puff, N. Sendhoff, F. Vögtle, noch unveröffentlicht.
- [6] J. Fastrez, *Tetrahedron Lett.* 27 (1987) 419.
- [7] Die Bildung der Isomere war zu erwarten, weil frühere Versuche unter Vierfach-Verbrückung zu isomeren Doppeldecker-Gerüsten geführt hatten [4].
- [8] Dem anderen Cyclisierungsprodukt, $F_p > 300^\circ\text{C}$, ordnen wir aufgrund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ($[(\text{CD}_2\text{Cl}_2, 400\text{ MHz})]: \delta = 3.6\text{ (m, br., CH}_2\text{)}, 3.7\text{ (m, CH}_2\text{)}, 7.0\text{ (s, arom. H)}, 7.3\text{--}7.5\text{ (m, arom. H)}$) vorläufig [9] die Konstitution 3 mit D_{3h} -Symmetrie zu. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 3, nicht aber von 4, zeigen bei 20°C eine verbreiterte und eine scharfe CH_2 -Absorption, die wir auf eine langsame $\text{CH}_2\text{--S--CH}_2$ -Rotation zurückführen.
- [9] Trotz mehrerer Versuche konnte von 3 noch kein M^+ -Peak erhalten werden.
- [10] a) Y. Okamoto, H. Urakawa, K. Ohta, H. Yuki, *Macromolecules* 11 (1978) 719; b) Y. Okamoto, S. Henda, I. Okamoto, H. Yuki, S. Murata, R. Noyori, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6971; c) K. Meurer, A. Aigner, F. Vögtle, *J. Inclusion Phenom.* 3 (1985) 51; d) F. Vögtle, J. Struck, H. Puff, P. Woller, H. Reuter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1248.
- [11] Da die Trennung an einer präparativen Säule nicht gelang, mußte sie an einer analytischen Säule oftmals wiederholt werden (Zeitraum drei Monate). Das (+)-Enantiomer wurde wiederholt gereinigt und kann als stark angereichert gelten.

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. M. Bremer, Dr. K. Schötz, Dr. M. Kausch - Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg Henkestraße 42, D-8520 Erlangen
Dr. M. Schindler
Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, ARRADCOM, Dover, NJ, USA, und der CONVEX Corporation – die jüngsten Rechnungen wurden auf einem CONVEX-C1-Computer ausgeführt – gefördert. Wir danken Dr. Alan Reed (Erlangen) für Diskussionen und Dr. Walter Bauer (Erlangen) für die NMR-Spektren.

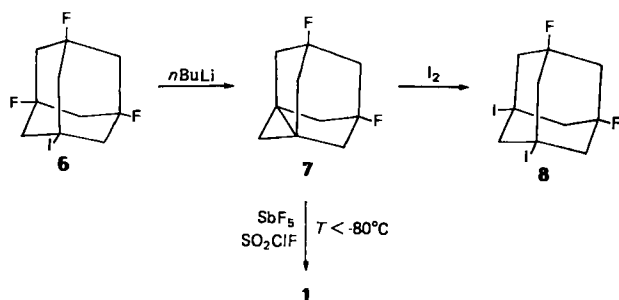
Stabilisierung des als Intermediat in Solvolysereaktionen^[5] postulierten 1,3-Dehydro-5-adamantyl-Kations **2**, bezogen auf das 1-Adamantyl-Kation **3** und 1,3-Dehydroadamantan **4**, ein Wert von ca. 25 kcal/mol gefunden. Erweitert man die Delokalisierung der beiden Elektronen von drei Zentren (wie in **2**) auf alle vier Brückenkopf-C-Atome, erhält man fast die doppelte Stabilisierungsenergie [Gl. (b)].



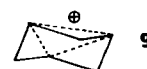
1 ist tetra-trishomoaromatisch, aber seine große Resonanzenergie in Verbindung mit einer delokalisierten elektronischen Struktur qualifiziert es ebenso für die Bezeichnung „aromatisch“. Obwohl es *Olah* et al. nicht gelang, das 1,3-Adamantandiyl-Dikation **5**^[6] darzustellen – es ist bisher überhaupt noch kein 1,3-Carbodikation in Lösung erzeugt worden^[3] –, ermutigte uns die theoretisch ermittelte außergewöhnliche Stabilisierung von **1** zu Experimenten.

Die Synthese geeigneter Vorstufen für das Dikation **1** wurde durch die Instabilität von 1,3-Dehydroadamantan-Derivaten erschwert; sie reagieren z. B. extrem rasch mit Sauerstoff und neigen zur Polymerisation^[5]. Nach zahlreichen Versuchen^[2] wurde schließlich ein einfacher Weg gefunden: Ausgehend von 1,3,5,7-Tetraiodadamantan^[7] ließ sich durch Umsetzung mit Quecksilber(II)-fluorid nahezu selektiv 1,3,5-Trifluor-7-iodadamantan **6** herstellen. Auf diese Weise konnte eine mühsame chromatographische Trennung der gemischten Halogenadamantane vermieden werden. Setzt man **6** mit *n*-Butyllithium in Ether/Pentan bei -80°C um, erhält man glatt 1,3-Dehydro-5,7-difluoradamantan **7**. Diese Reaktion verläuft vermutlich über einen Iod-Lithium-Austausch und anschließende LiF-Eliminierung.

Da **7** bei Raumtemperatur nur in Lösung stabil ist (im Festkörper polymerisiert es oberhalb 0°C nahezu explosiv), mußte unterhalb -30°C aufgearbeitet werden (Kristallisation aus Pentan bei -70°C). **7** zeigt für Dehydroadamantane typische ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren^[5, 17] und wurde chemisch durch Reaktion mit Iod in Hexan charakterisiert, wobei 1,3-Difluor-5,7-diiodadamantan **8** in mehr als 80% Ausbeute entsteht^[17].



Zur Bereitung einer NMR-Probe von **1** wurde festes **7** (gekühlt) in kleinen Portionen bei -80°C zu einer Lösung von SbF_5 in SO_2ClF (ca. 5 M) gegeben. Das entstandene Dikation **1** ist im superaciden Medium recht stabil, NMR-Spektren konnten noch bei 0°C aufgenommen werden. Die NMR-Daten von **1** sind bemerkenswert und beweisen die nichtklassische Struktur. Die ^{13}C -NMR-Signale der Brückenkopf-C-Atome, welche die positiven Ladungen (zumindest formal) tragen, sind *hochfeldverschoben* ($\delta = 6.6$ bei -71°C , bezogen auf eine interne Hexadeuterioacetone/TMS-Kapillare) gegenüber denen der Methylenkohlenstoffatome ($\delta = 35.6$). Hochfeldverschobene Signale sind charakteristisch für hyperkoordinierte Carbokationenzentren, wie sie z. B. im Trishomocyclopropenyl-Kation **9**^[8] vorliegen. **9** zeigt ähnliche ^{13}C -NMR-Daten: $\delta = 4.9$ (CH) und 17.6 (CH_2).



Die Tripletttaufspaltung des Signals der CH_2 -Gruppe in **1** ($J(\text{C}, \text{H}) = 165$ Hz, ein Wert, der im Trend mit den für Adamantan^[9] und das 1-Adamantyl-Kation^[6] **3** (126 Hz bzw. 142 Hz) gefundenen Parametern liegt) bestätigt nicht nur die Bildung des Dikations **1**, sondern auch die starke Deformation der C- CH_2 -C-Winkel, welche die MO-Berechnungen voraussagen. Abbildung 2 zeigt die 3-21G-ab-initio-berechnete Struktur. Die ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstante in **9** beträgt 168.4 Hz^[8]. Das scharfe ^1H -NMR-Signal von **1** liegt bei $\delta = 3.8$ und ist – verglichen mit den Werten für die α - CH_2 -Gruppen im 1-Adamantyl-Kation ($\delta = 4.2$)^[6] und für die Methylenprotonen im Adamantan ($\delta = 1.74$)^[9] ebenfalls recht ungewöhnlich.

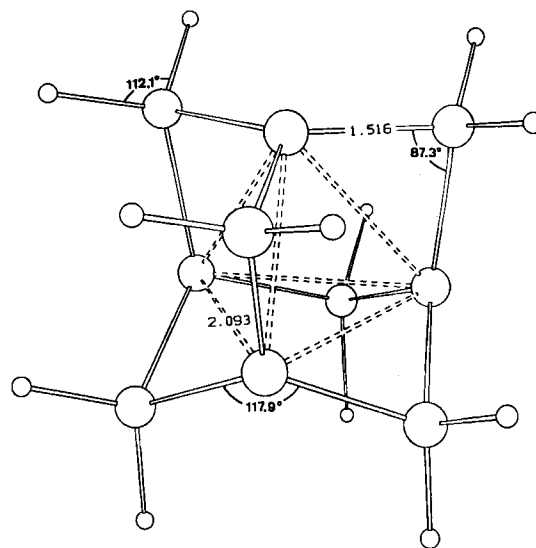


Abb. 2. 3-21G-optimierte Struktur des Dehydroadamantandiyl-Dikations **1** (Abstände in Å). Ähnliche Werte wurden auf dem 6-31G*-Niveau gefunden: C-C = 1.504, 2.052 Å, C-C-C = 86.0 , 118.2° , H-C-H = 114.2° .

Die chemischen Verschiebungen lassen sich auf verschiedene Weise analysieren. Falls es sich bei **1** um ein klassisches, schnell äquilibrierendes Dikation **1'** handelt (eine unwahrscheinliche Möglichkeit!), sollte die chemische Verschiebung der tertiären C-Atome in etwa einem Mittelwert aus der im 1-Adamantyl-Kation^[6] **3** für das Kationenzentrum und der im 1,3-Dehydroadamantan^[5] **4** für die Cyclopropanbrückenkopf-C-Atome gefundenen

($\delta = 300$ bzw. 37.3) entsprechen. Der so berechnete Wert von $\delta = 169$ weicht vom experimentellen um mehr als 160 ppm ab! Alternativ kann man die Differenz zwischen den Summen aller ^{13}C -chemischen Verschiebungen für **1** (240 ppm) und für 1,3-Dehydroadamantan **4** (454 ppm) als Kriterium für klassisches oder nichtklassisches Verhalten heranziehen^[10]. Für typische klassische Carbodikationen beträgt die Dikation-Neutralteilchen-Differenz ca. 800 ppm (d.h. ca. das Doppelte des auf dieser Basis berechneten Wertes für Monokationen). Für **1** ist die Differenz negativ (-214 ppm!). Negative Werte (aber nicht so große) werden z.B. auch für das Trishomocyclopropenylkation **9** (-48 ppm) und für das 7-Norbornadienylkation (-96 ppm) gefunden^[10].

Sicherlich passen die ^{13}C -NMR-Daten nicht zu einem schnell äquilibrierenden System. Wie gut stimmen aber die experimentellen Daten mit denen für eine nichtklassische Struktur vorhergesagten überein? Mit der IGLO-Methode (Individual Gauge for Localized Molecular Orbitals) wurden bisher chemische Verschiebungen berechnet, die mit experimentellen Werten exzellent übereinstimmen^[11]. Die IGLO-Werte (DZ-Basisatz) und die experimentellen Daten (in Klammern) für das 1-Adamantyl-Kation **3** mögen dies demonstrieren: $\delta = 337.7$ (300.6), 57.7 (66.6), 67.8 (87.6) und 37.2 (34.6). Angewandt auf **1** (ohne Kenntnis der experimentellen Ergebnisse) lieferte IGLO $\delta = 7$ für die Brückenkopf-C-Atome und $\delta = 33$ für die Methylen-C-Atome (DZ-Basisatz). Die bemerkenswerte Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ($\delta = 6.6$ und 35.6) spricht für sich. Die berechnete ^1H -chemische Verschiebung ($\delta = 3.0$) ist niedriger als die gefundene ($\delta = 3.8$), jedoch hängt die letztere, bezogen auf den Kapillarstandard, von der magnetischen Anisotropie des Mediums ab und ist deshalb etwas unsicher.

Populationsanalysen auf verschiedenen theoretischen Niveaus (MNDO, MINDO/3, STO-3G, 3-21G) liefern für die Bindungsverhältnisse und die Ladungsverteilung in **1** bezeichnende Resultate. Die positive Ladung findet sich nicht nur auf den Brückenkopf-C-Atomen, sondern auch auf den zwölf H-Atomen; die Methylen-C-Atome sind neutral oder sogar negativ. Die Überlappung zwischen den Brückenkopf-C-Atomen auf dem 3-21G//3-21G-Niveau (0.38 gegenüber ca. 0.7 für eine normale C-C-Einfachbindung)^[16] ist signifikant und rechtfertigt eine Darstellung durch gestrichelte Bindungen. Jedes Brückenkopf-C-Atom ist mit einem Elektron beteiligt und hat eine totale Bindungsordnung von 0.5. Sowohl die Ladungsverteilung in einer nahezu kugelförmigen Topologie als auch die partielle Bindung zwischen den Brückenkopf-C-Atomen verursachen die Stabilität von **1**.

Das Dehydroadamantandiyl-Dikation **1** ist in eine Reihe zu stellen mit anderen pyramidalen Kationen^[12-14], z.B. den auf $(\text{CH})_3^+$ und $(\text{CH})_2^+$ basierenden; **1** ist ein rein „organisches“ Beispiel für dreidimensionale Aromatizität^[15] mit hoher Resonanzenergie. Hückels $(4n+2)$ -Regel, erweitert durch das Konzept der Interstitial- anstelle von π -Elektronen, kann leicht auf solche Systeme ausgedehnt werden^[15].

Eingegangen am 27. Februar 1987 [Z 2116]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] Jüngste Arbeiten sind z.B.: P. von R. Schleyer, E. Kaufmann, A. J. Kos, H. Mayr, J. Chandrasekhar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1583; A. McEwen, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 4357. Eine vor kurzem aufgestellte Behauptung, 4.5 kcal/mol „Homoaromatizität“ seien in Triquinacen vorhanden (J. F. Liebman, L. A. Paquette, J. R.

- Peterson, D. W. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8267), ist nicht unumstritten, da elektronische Effekte nicht von Spannungseffekten getrennt wurden. „Homokonjugation“ ist vermutlich ein besser geeigneter Ausdruck, um solch geringe Stabilisierungseffekte zu beschreiben.
- [2] Wir danken Michael Waeber, Herbert Gareis und Roland Hacker für erste experimentelle Untersuchungen, sowie E. M. Engler für frühe STO-3G-Berechnungen. Weiteres findet sich in der Diplomarbeit von M. B., Universität Erlangen-Nürnberg 1986.
- [3] Übersicht über stabile Carbodikationen: G. K. Surya Prakash, T. N. Rowdah, G. A. Olah, *Angew. Chem.* 95 (1983) 356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 390. Siehe auch: G. K. Surya Prakash, M. Formia, S. Keyanian, G. A. Olah, N. J. Kuhn, K. Schaffner, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 911.
- [4] a) R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1285; b) Übersichtsartikel finden sich in T. Clark: *A Handbook of Computational Chemistry*, Wiley, New York 1986; c) D. F. V. Lewis, *Chem. Rev.* 86 (1986) 1111.
- [5] a) R. E. Pincock, J. Schmidt, W. B. Scott, E. J. Torupka, *Can. J. Chem.* 50 (1972) 3958; b) C. S. Gibbons, J. Trotter, *ibid.* 51 (1973) 87; c) R. E. Pincock, F.-N. Fung, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 19; d) W. B. Scott, R. E. Pincock, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2040; e) R. E. Pincock, E. J. Torupka, *ibid.* 91 (1969) 4593.
- [6] G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, J. G. Shih, V. V. Krishnamurthy, G. D. Mateescu, G. Liang, G. Sipos, V. Buss, T. M. Gund, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2764. Vgl. das Pagodan-Dikation: G. K. S. Prakash, V. V. Krishnamurthy, R. Herges, R. Bau, H. Yuan, G. A. Olah, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 836.
- [7] G. P. Sollott, E. E. Gilbert, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 5405, zit. Lit. Eine modifizierte Methode (CS_2 und AlI_3 anstelle von CH_2I_2 und katalytischen Mengen AlBr_3) wurde hier verwendet.
- [8] a) S. Masamune, M. Sahai, A. V. K. Jones, T. Nakashima, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 855; b) G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, D. Whittaker, J. C. Rees, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3935; c) G. K. Surya Prakash, M. Arvanaghi, G. A. Olah, *ibid.* 107 (1985) 6017; d) vgl. auch das Pentacyclononyl-Kation: R. M. Coates, E. R. Fretz, *ibid.* 97 (1975) 2538.
- [9] R. C. Fort, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 789.
- [10] P. von R. Schleyer, D. Lenoir, P. Mison, G. Liang, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 683.
- [11] M. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1020.
- [12] Übersichten über pyramidale Carbokationen: H. Schwarz, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 991; P. Vogel: *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1985.
- [13] S. Masamune, M. Sahai, H. Ona, A. L. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8956; A. V. Kemp-Jones, N. Nakamura, S. Masamune, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 109, zit. Lit.
- [14] H. Hogeveen, P. W. Kwant, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 413.
- [15] E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4781 und frühere Veröffentlichungen zu diesem Thema. E. D. Jemmis, *ibid.* 104 (1982) 7017; J. Chandrasekhar, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, unveröffentlicht.
- [16] Natürliche Populationsanalyse (A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 735) basierend auf natürlichen lokalisierten Molekülorbitalen (A. E. Reed, F. Weinhold, *ibid.* 83 (1985) 1736) und die STO-3G//STO-3G- und 3-21G//3-21G-Wellenfunktionen (W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986) wurden verwendet.
- [17] Spektroskopische Daten der Verbindungen **6**, **7** und **8**. (Die Multiplizitäten der NMR-Signale beziehen sich auf die ^1H -entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren. $^1\text{J}(\text{C},\text{H})$ -Kopplungen wurden „gated“-Spektren entnommen): **6**: Fp = $72-73^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.10$, 2.19 (2 mc, 6H, $\text{CF}-\text{CH}_2-\text{CF}$), 2.50 (s, 6H, $\text{CF}-\text{CH}_2-\text{Cl}$); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.5$ (q, $^1\text{J}(\text{C},\text{F}) = 14$ Hz, Cl), 45.7 (t, $^2\text{J}(\text{C},\text{F}) = 20$ Hz, $\text{CF}-\text{CH}_2-\text{CF}$), $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 134$ Hz), 53.6 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{F}) = 20$ Hz, $\text{CF}-\text{CH}_2-\text{Cl}$), $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 136$ Hz), 90.2 (dt, $^1\text{J}(\text{C},\text{F}) = 195$ Hz, $^1\text{J}(\text{C},\text{F}) = 15$ Hz, CF); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2920, 2820, 1440, 1430, 1310, 1295, 1230, 1205, 1130, 1025, 1005, 970, 940, 885, 860, 780, 700\text{ cm}^{-1}$. - **7**: ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tetrahydrofuran}$): $\delta = 1.36$ (d, 4H, $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 10$ Hz, $\text{CF}-\text{CH}_2-\text{C}$), 1.64 (d, 2H, $^3\text{J}(\text{F},\text{H}) = 8$ Hz, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$), 2.01 (d, 4H, $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 10$ Hz, $\text{CF}-\text{CH}_2-\text{C}$), 2.22 (t, 2H, $^3\text{J}(\text{F},\text{H}) = 4$ Hz, $\text{CF}-\text{CH}_2-\text{CF}$); ^{13}C -NMR (100 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tetrahydrofuran}$): $\delta = 18.9$ (t, $^3\text{J}(\text{C},\text{F}) = 9$ Hz, $\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2$), 37.2 (t, $^4\text{J}(\text{C},\text{F}) = 4$ Hz, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$), $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 159$ Hz), 45.3 (dd, $^2\text{J}(\text{C},\text{F}) = 15$ Hz, $^4\text{J}(\text{C},\text{F}) = 3$ Hz, $\text{CF}-\text{CH}_2-\text{C}$), $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 136$ Hz), 46.0 (t, $^2\text{J}(\text{C},\text{F}) = 18$ Hz, $\text{CF}-\text{CH}_2-\text{CF}$), $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 132$ Hz), 98.4 (dd, $^1\text{J}(\text{C},\text{F}) = 226$ Hz, $^3\text{J}(\text{C},\text{F}) = 5$ Hz, CF). - **8**: Fp = $132-134^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.18$ (t, 2H, $^3\text{J}(\text{F},\text{H}) = 5$ Hz, $\text{CF}-\text{CH}_2-\text{CF}$), 2.52 (d, 4H, $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 11$ Hz, $\text{CF}-\text{CH}_2-\text{Cl}$), 2.62 (d, 4H, $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 11$ Hz, $\text{CF}-\text{CH}_2-\text{Cl}$), 2.91 (s, 2H, $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{Cl}$); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.8$ (t, $^3\text{J}(\text{C},\text{F}) = 12$ Hz, Cl), 45.3 (t, $^2\text{J}(\text{C},\text{F}) = 20$ Hz, $\text{CF}-\text{CH}_2-\text{CF}$), $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 136$ Hz), 53.1 (dd, $^2\text{J}(\text{C},\text{F}) = 18$ Hz, $^4\text{J}(\text{C},\text{F}) = 3$ Hz, $\text{CF}-\text{CH}_2-\text{Cl}$), $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 135$ Hz), 60.2 (s, $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{Cl}$), $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 136$ Hz), 89.7 (dd, $^1\text{J}(\text{C},\text{F}) = 198$ Hz, $^3\text{J}(\text{C},\text{F}) = 14$ Hz, CF); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2910, 2820, 1430, 1310, 1290, 1250, 1215, 1205, 1095, 1015, 995, 960, 945, 930, 870, 815, 725, 675\text{ cm}^{-1}$.