

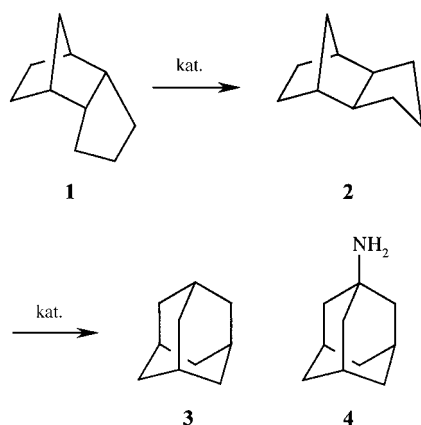
Diamanten aus Erdöl?

Henning Hopf*

Stichwörter:

Diamantanoide · Käfigverbindungen · Kohlenwasserstoffe · Polycyclen

Vor 70 Jahren isolierten Landa und Mitarbeiter in winzigen Mengen (0.0004 %) einen kristallinen Kohlenwasserstoff aus einer Erdölprobe, die in dem kleinen Dorf Hodonín in Mähren gefördert worden war.^[1] Die Strukturzuordnung der Substanz (**3**, Schema 1), die sie Adamantan nannten, wurde von Lukes wegen ihrer ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften



Schema 1. Der Schleyer'sche Syntheseweg zu Adamantan (**3**).

ten und durch Anwendung der damals neuen Technik der Röntgenstrukturanalyse getroffen.^[1] Es vergingen einige Jahre, bevor Prelog und Seiwert über die erste Synthese dieses käfigförmigen Kohlenwasserstoffs berichten konnten; die Gesamtausbeute ihrer Mehrstufensynthese überschritt allerdings 0.3 %

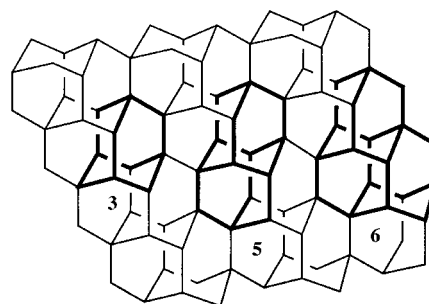
nicht.^[2] Noch später verbesserten Stetter et al. diese Situation beträchtlich,^[3] in dem sie die Gesamtausbeute auf 6 % erhöhten und Adamantan in 200-mg-Mengen zur Verfügung stellten – dennoch blieb **3** eine seltene und kostbare Verbindung, deren chemische Eigenschaften wegen Materialmangels nicht auf breiterer Basis untersucht werden konnte.

Diese unbefriedigende Situation änderte sich schlagartig im Jahre 1957 als Schleyer eine Beobachtung beschrieb, die er bei dem Versuch, *endo*-Tetrahydrodicyclopentadien (**1**) in sein *exo*-Isomer **2** umzuwandeln, gemacht hatte. Beim Erhitzen des einfach erhältlichen Kohlenwasserstoffs **1** über Nacht in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid trat die beabsichtigte Isomerisierung in der Tat ein, jedoch war der Prozess von einer weiteren, überraschenden Umlagerung begleitet, die zu Adamantan führte (Schema 1).^[4] Im Laufe der Jahre wurde die Synthese nach Schleyer verbessert und zu einem technischen Verfahren ausgebaut. Heute kosten 100 g analysenreines **3** im Chemikalienhandel bescheidene 35 Euro.

Seit Schleyers Entdeckung sind Hunderte von Adamantanderivaten hergestellt worden, und viele von ihnen sind heute zu erträglichen Preisen erhältlich. Ein bekanntes Derivat ist 1-Aminoadamantan (**4**) oder Symmetrel (Amantadin), das zur Behandlung von Morbus Parkinson und verwandten Krankheiten ebenso eingesetzt wird wie als antivirales Medikament, das gegen Influenza vom Typ A beim Menschen wirksam ist.

Der Name Adamantan^[5] ist griechischen Ursprungs: *adamas* ist das griechische Wort für Diamant, eine passende Bezeichnung, kann doch das Kohlenstoffgerüst von **3** mit dem Diamantgitter

zur Deckung gebracht werden.^[6] Formal kann dieses durch schrittweises Verknüpfen von Adamantanbausteinen aufgebaut werden, und die dabei durchlaufenen Zwischenglieder bezeichnet man als diamantanoide Kohlenwasserstoffe. Die beiden ersten „Adamantanologen“ von **3** enthalten demnach zwei oder drei flächenverknüpfte Käfige: Diamantan (**5**) und Triamantan (**6**, Schema 2).



Schema 2. Diamantanoide Kohlenwasserstoffe haben ein Kohlenstoffgerüst, das mit dem Diamantgitter zur Deckung gebracht werden kann.

Beginnend mit Tetramantan nimmt die strukturelle Komplexität der Diamantanoide rasch zu: Für diesen polycyclischen Kohlenwasserstoff sind vier Isomere denkbar, wobei auch erstmals bei einem Stammsystem Chiralität auftritt. Der Fall des Pentamantans ist noch komplizierter: Hier sind neun Isomere mit der Summenformel $C_{26}H_{32}$ und einem Molgewicht (MG) von 344 möglich und ein $C_{25}H_{30}$ -Isomer mit $MG = 330$.^[7] Es gibt 39 Hexamantane, von denen 28 $C_{30}H_{36}$ -Isomere sind, bei weiteren zehn handelt es sich um $C_{29}H_{34}$ -Kohlenwasserstoffe, und ein Isomer, das perikon-

[*] Prof. Dr. H. Hopf
Universität Braunschweig
Institut für Organische Chemie
Hagenring 30, 38106 Braunschweig
(Deutschland)
Fax: (+49) 531-391-5388
E-mail: h.hopf@tu-bs.de

densierte Hexamantan, das später vorgestellt wird und auch als Cyclohexamantan bekannt ist, ist eine $C_{26}H_{30}$ -Verbindung. Im Falle des Octamantans hat die Zahl der (chiralen und achiralen) Isomeren explosionsartig zugenommen, und die mehrere Hundert Verbindungen verteilen sich auf fünf Molgewichtsklassen. Beispielsweise enthält die Octamantanklasse mit der Summenformel $C_{34}H_{38}$ und einem MG von 446 18 isomere Strukturen.

Selbstverständlich steigen die Schwierigkeiten, höhere diamantanoide Systeme zu synthetisieren mit deren struktureller Komplexität, und es ist bisher nicht gelungen, die höheren Mitglieder der Reihe auf direktem Wege herzustellen. Während es sowohl für Di- (**5**) als auch für Triamantan (**6**) mehrere Synthesewege gibt, von denen eine Auswahl in Schema 3 zusammengefasst ist und die alle auf der Schleyerschen Lewis-Säure-katalysierten Umlagerung beruhen ($7 \rightarrow 5$,^[8] $8 \rightarrow 6$ ^[9]), war die Herstellung von *anti*-Tetramantan (**10**) durch McKervery und Ferguson et al. deutlich schwieriger. Sie machten von einer diamantanoiden Vorstufe Gebrauch, dem Dibromid **9**, das durch eine Mehrstufensynthese, die eine doppelte Homologisierung einschloss, in **10** umgewandelt wurde.^[10] Die anderen Iso-

mere von **10** waren bis vor kurzem unbekannt, genauso wie alle ihre höheren Analoga.

Bis vor kurzem war Diamantan der größte adamantanologe Kohlenwasserstoff, der aus Erdöl isoliert worden war. In allerjüngster Zeit konnten jedoch R. M. K. Carlson et al. nachweisen, dass höhere Mitglieder der Reihe – von Tetramantan bis wenigstens zu dem Undecamantan – in Rohöl vorkommen, die von Erdölquellen aus dem Golf von Mexiko sowie dem Westkanadischen Becken stammen.^[11] Durch Vakuumdestillation oberhalb von 345°C haben die Autoren zunächst Diamantanoide enthaltende Fraktionen erhalten und aus diesen die nicht nichtdiamantanoiden Verbindungen durch Pyrolyse bei $400\text{--}450^\circ\text{C}$ entfernt – die gewünschten Polycyclen haben die größere thermodynamische Stabilität. Anschließend wurden aromatische und polare Komponenten durch Chromatographie an Kieselgel entfernt, das mit Silbernitrat imprägniert war. Zum Schluss des Reinigungsprozesses wurden die gewünschten käfigförmigen Kohlenwasserstoffe durch Chromatographie an RP18- oder Hypercarb-Phasen isoliert. Die abgetrennten und gereinigten höheren Adamantanologen konnten aus Aceton umkristallisiert und der spektroskopischen

oder massenspektrometrischen Analyse zugeführt werden.

Viele der zahlreichen neuartigen Kohlenwasserstoffe (alle vier Tetramantane, neun Pentamantane, ein Hexa-, zwei Hepta- und zwei Octa- sowie je ein Nona- bis Undecamantan wurden isoliert und identifiziert) lieferten Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen eine Auswahl der erhaltenen Strukturen.

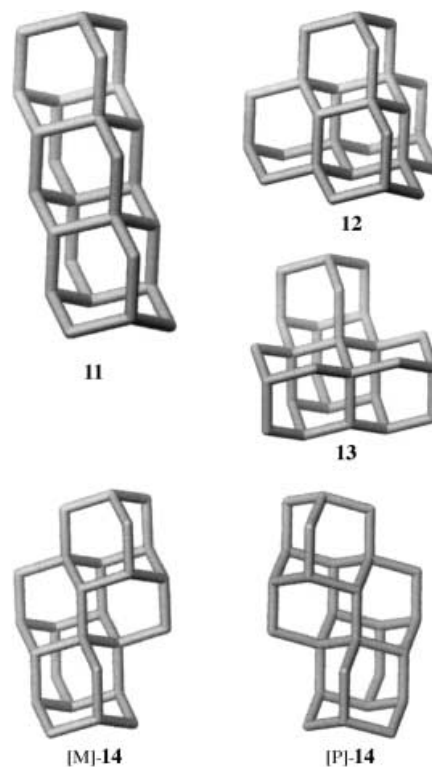
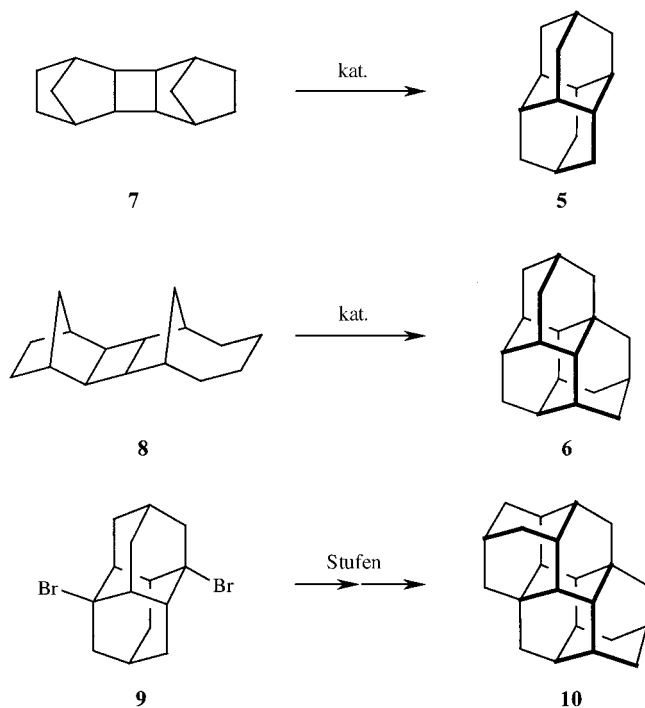


Abbildung 1. Die Strukturen einiger Pentamantane im Kristall. [1212]Pentamantan (**11**), [1(2,3)4]Pentamantan (**12**), [12(3)4]Pentamantan (**13**), [1213]Pentamantan (**14**).



Schema 3. Gezielte Synthesen mehrerer einfacher Diamantanoide.

Stabförmige Kohlenwasserstoffe wie [1212]Pentamantan (**11**)^[7] haben eine charakteristische lange Achse, die senkrecht zur (110)-Diamantgitterebene steht. Verlängert man einen derartigen molekularen Stab um einen weiteren Adamantankäfig, so wächst die Stablänge um etwa 0.10 bis 0.15 nm an. [1213]Pentamantan (**14**) tritt in Form zweier helicaler Enantiomere auf; durch Chromatographie an einer Cycloextrinphase konnten diese schraubenförmigen Moleküle tatsächlich aufgetrennt werden.

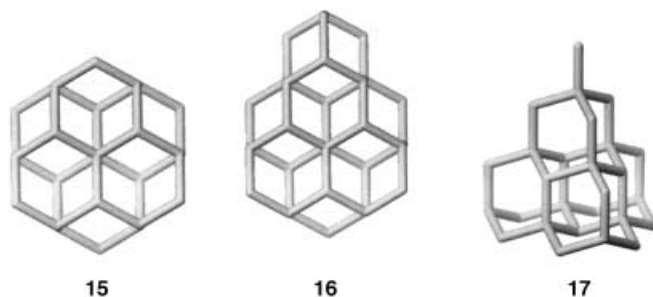


Abbildung 2. Strukturen eines Hexa- und eines Heptamantans sowie des Methylderivats eines Pentamantans im Kristall. [121312]Hexamantan (**15**), [121321]Heptamantan (**16**), 3-Methyl-[1(2,3)4]Pentamantan (**17**).

Eine andere Art von Struktur wird durch [121312]Hexamantan (**15**) illustriert. Dieser jüngst isolierte und charakterisierte diamantartige Kohlenwasserstoff,^[12] dessen glasklare Kristalle sich durch einen ausgeprägten Glanz auszeichnen, hat eine scheibenförmige Struktur und gleicht damit seinem höheren Analogen [121321]Heptamantan (**16**). Fasst man **15** als einen „Edelstein“ auf, so kann man ihn als einen nano-dimensionierten Diamanten betrachten, der es auf 10^{-20} Karat bringt (1 Karat = 0.2 g). Wie überdies 3-Methyl-[1(2,3)4]pentamantan (**17**) zeigt, handelt es sich nicht bei allen der isolierten neuartigen Adamantane um die Stammkohlenwasserstoffe. Tatsächlich haben sich Dahl et al. der Frage der Derivatisierung ihrer neuartigen Verbindungen bereits ausgiebig gewidmet, indem sie viele funktionalisierte höhere Diamantanoide hergestellt haben, darunter Brom-, Hydroxy-, Amino-, Oxa- und Aza-Derivate. Obwohl die Konzentrationen der Ausgangsverbindungen im Rohöl nur im 1–100-ppm-Bereich liegen, stand offensichtlich genügend Material für „richtige“ Synthesechemie zur Verfügung.

Was den Bildungsmechanismus der neuartigen Diamantfragmente in der Geosphäre anbelangt, so kann man darüber zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur spekulieren. Dahl et al. schlagen einen Verlauf auf der Grundlage des Mechanismus vor, der für die Schleyer-Umwandlung von **1** zu **3** vorgeschlagen wurde und kationische Intermediate postuliert.^[13] Letztere könnten sich aus Doppelbindungen, die im neugebildeten Erdöl vermutlich noch vorhanden sind, durch Reaktion mit super-sauren Zentren von im Felsbett der Erdölquellen vorhandenen Tonmaterialien bilden. Die hohe Zahl, die dann für die kationischen Umlagerungswege zur Verfügung steht – für den ursprünglichen Schleyer-Prozess wurden rechnerisch 2897 Alternativen ermittelt^[13] – könnte sowohl die geringe Konzentration der neuartigen Diamantanoide im Erdöl erklären als auch die vermutlich „geologischen“ Reaktionszeiten. Die heute isolierten käfigartigen Kohlenwasserstoffe repräsentierten danach die globalen Energieminima am Ende einer mehrere Millionen Jahre dauernden chemischen Reise.

- [1] S. Landa, *Chem. Listy* **1933**, 27, 415; S. Landa, S. Hala, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1959**, 24, 93–98, zit. Lit. Die Strukturbestimmung von **3** wird in diesen Literaturziten erwähnt sowie in Lit. [2].
- [2] V. Prelog, R. Seiwert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1941**, 74, 1644–1648.
- [3] H. Stetter, O.-E. Bänder, W. Neumann, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 1922–1926.
- [4] P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3292.
- [5] Die Chemie des Adamantans ist mehrfach zusammengefasst worden; eine neuere Sammlung relevanter Zitate findet man bei H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, Kap. 3, S. 23–30.
- [6] Die Struktur des Diamantgitters ist seit Beginn des 20. Jahrhunderts bekannt: W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Nature* **1913**, 91, 554.
- [7] Zur Nomenklatur der höheren diamantoiden Kohlenwasserstoffe siehe A. T. Balaban, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron*, **1978**, 34, 3599–3609.
- [8] C. A. Cupas, P. von R. Schleyer, D. J. Trecker, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 917–918.
- [9] M. A. McKervey, *Chem. Soc. Rev.* **1974**, 3, 479–512, zit. Lit.; G. A. Olah in *Cage Hydrocarbons* (Hrsg.: G. A. Olah), Wiley, New York, **1990**, S. 103–153.
- [10] W. Burns, T. R. B. Mitchell, M. A. McKervey, J. J. Rooney, G. Ferguson, P. Roberts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 893–895; M. A. McKervey, *Tetrahedron* **1980**, 36, 971–992.
- [11] J. E. Dahl, S. G. Liu, R. M. K. Carlson, *Science* **2003**, 299, 96–99.
- [12] J. E. P. Dahl, J. M. Moldovan, T. M. Peakman, J. Clardy, E. Lobkovsky, M. M. Olmstead, P. W. May, T. J. Davis, J. W. Steeds, K. E. Peters, A. Pepper, A. Ekuan, R. M. K. Carlson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2040–2044.
- [13] H. W. Whitlock, Jr., M. W. Siefken, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4929–4939.