

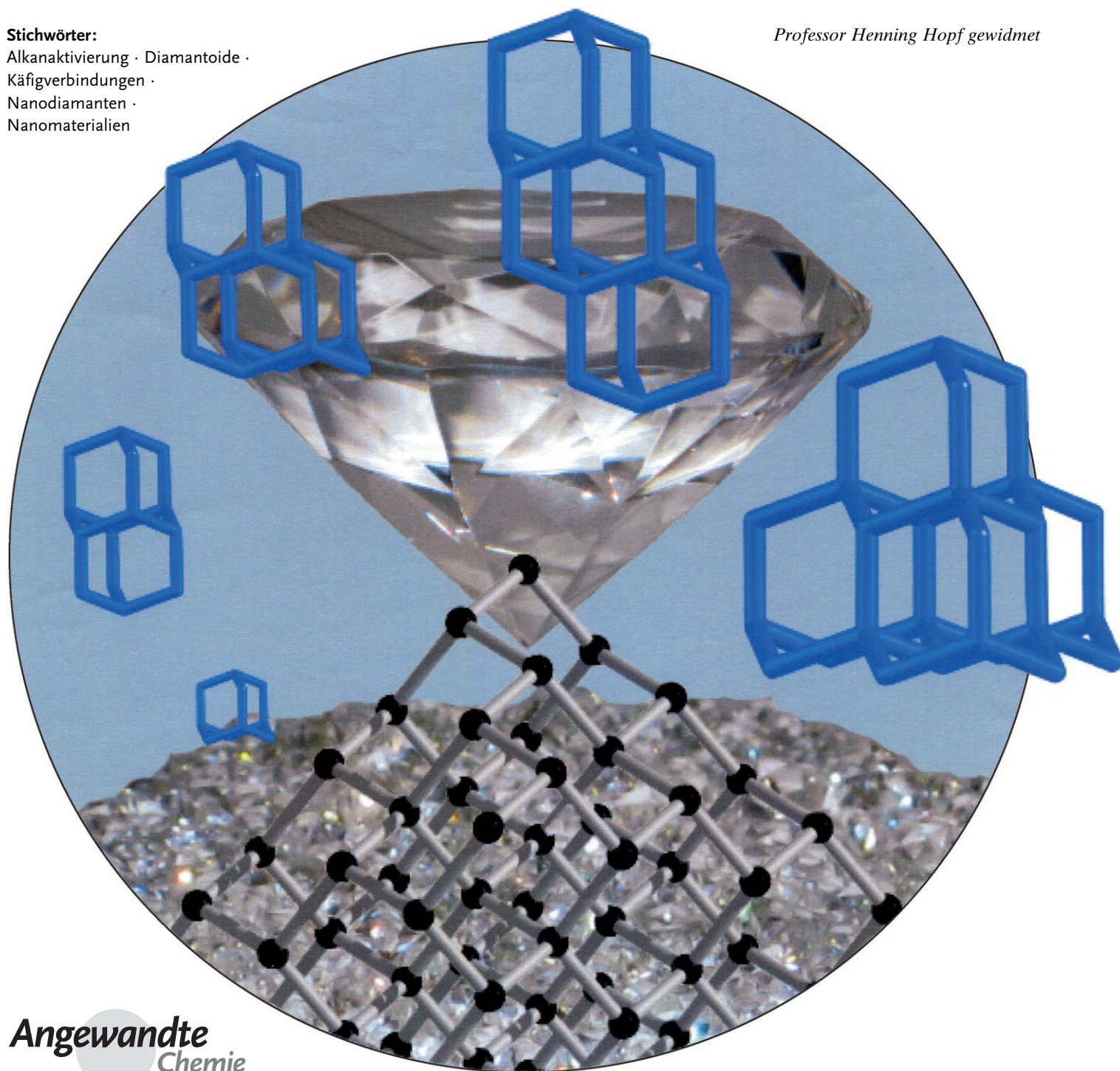
„Diamonds are a chemist's best friend“: die großen Geschwister des Adamantans

Hartmut Schwertfeger, Andrey A. Fokin* und Peter R. Schreiner*

Stichwörter:

Alkanaktivierung · Diamantoide ·
Käfigverbindungen ·
Nanodiamanten ·
Nanomaterialien

Professor Henning Hopf gewidmet



Angewandte
Chemie

Marilyn Monroe wusste: „Diamonds are a girl's best friend“, aber auch Chemiker haben Diamanten als attraktive Forschungsobjekte entdeckt. Dabei sind diese Diamanten normalerweise recht klein (hier nanometergroße „Diamantoide“) und stellen durch ihre einzigartigen Strukturen äußerst ungewöhnliche Synthesebausteine dar. Da es seit wenigen Jahren möglich ist, die „niederen“ Diamantoide (bis zum Triamantan) in großen Mengen aus Erdöl zu erhalten, und da die Isolierung der „höheren“ Diamantoide (ab Tetramantan) aus Rohöl ebenfalls technisch machbar ist, stehen diese somit der Forschung zur Verfügung. Die Diamantoide zeichnen sich gegenüber anderen nanometergroßen Diamanten besonders durch ihre klar definierten Strukturen aus. Durch zielgerichtete Funktionalisierungen mit hohen Ausbeuten lassen sich Derivate für sehr unterschiedliche Anwendungen wie z. B. Polymere, Oberflächenbeschichtungen, Medizin, molekulare Elektronik usw. herstellen.

Aus dem Inhalt

| | |
|---|------|
| 1. Einleitung | 1039 |
| 2. Diamantoide und Nanodiamanten | 1039 |
| 3. Ursprung und Synthese von Diamantoiden | 1041 |
| 4. Diamantoide als Bausteine für neue Materialien | 1044 |
| 5. Funktionalisierung von Diamantoiden | 1044 |
| 6. Anwendungen der Diamantoide | 1048 |
| 7. Zusammenfassung und Ausblick | 1049 |

1. Einleitung

Für einen Wissenschaftler zeichnet sich der Wert eines Diamanten nicht nur durch sein Gewicht in Karat, die Farbe oder seine Lupenreinheit aus, sondern eher durch die Verwendbarkeit als Material in Forschung und Entwicklung. Ein Diamant hat zudem mehrere nützliche Eigenschaften, wie große mechanische Härte, Widerstandsfähigkeit gegenüber Chemikalien, einen breiten Bereich optischer Transparenz, eine große Bandlücke, hohe thermische Leitfähigkeit usw.^[1] Da Diamantmaterialien dafür bekannt sind, nur einen geringen oder keinen nachteiligen Effekt auf lebende Zellen zu haben, lassen sie sich für biologische, kosmetische und medizinische Anwendungen verwenden.^[2] Für Materialwissenschaftler, Physiker und auch Chemiker ist der Begriff Nanodiamant (ND) meistens mit industriell gefertigten Diamanten in Form von Einkristallen, Filmen oder Pulvern assoziiert.^[1,3,4] Der Begriff „Diamantoid“ wurde bereits 1924 von Decker geprägt, welcher synthetische Diamanten herstellen wollte.^[5] Kleinfeller und Frercks griffen diesen Begriff 1933 in ihrer Arbeit über diamantoiden Verbindungen auf, wobei sie die Struktur des einfachsten Diamantoiden, Adamantan (**1**), vorhersagten.^[6] Diamantoide (alternativ auch „Polymantane“ nach Balaban und Schleyer)^[7] haben jeweils eine exakt definierte Struktur (Abbildung 1). Balaban und Schleyer entwickelten auch eine Nomenklatur für die Diamantoide,^[7] während die jeweiligen Baeyer-Namen nach einer Methode von Eckroth generiert werden können.^[8] Aufgrund der Tatsache, dass alle Diamantoide einen Ausschnitt des Wasserstoff-terminierten Diamantgitters bilden und ihre Größen sich im unteren Nanometerbereich befinden, gehören diese aliphatischen Käfigverbindungen zur Familie der Kohlenstoff-nanostrukturen („carbon nanostructure family“).

2. Diamantoide und Nanodiamanten

Shenderova et al. schrieben, dass „the term ‚nanodiamond‘ is used to identify a variety of structures that include diamond crystals present in interstellar dust and meteorites, isolated diamond particles nucleated in the gas phase or on a surface, and nanocrystalline diamond films.“^[3] Vom Standpunkt eines Chemikers gesehen, ist diese Definition problematisch, da solche ND-Partikel meist eine breite Größenverteilung aufweisen, die sich oft über den Nanometerbereich hinaus bewegt. Diese Definition wurde allerdings zu einer Zeit eingeführt, in der echte „höhere“ Diamantoide noch nicht zur Verfügung standen. Dabei ist es wichtig, die Unterschiede herauszustellen, da Diamantoide im Unterschied zu z. B. ND-Pulvern, die eine Mischung aus Isomeren oder sogar Komponenten sind, exakt definierte Strukturen haben. Damit sind Diamantoide nicht nur strukturell, sondern auch chemisch genau definiert und haben eine hohe Reinheit, was in Bezug auf viele hochsensible Anwendungen, wie im Bereich der medizinischen Chemie oder der organischen Elektronik eine essenzielle Voraussetzung ist. ND-Materialien wie Filme und vor allem Pulver lassen sich kommerziell im Tonnenmaßstab z. B. durch Detonations- oder CVD-Techniken herstellen und sind von verschiedenen Forschungsgrup-

[*] Dipl.-Chem. H. Schwertfeger, Prof. Dr. A. A. Fokin, Prof. Dr. P. R. Schreiner
Institut für Organische Chemie, Justus-Liebig-Universität Gießen
Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen (Deutschland)
Fax: (+49) 641-99-34309
E-Mail: prs@org.chemie.uni-giessen.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-giessen.de>
Prof. Dr. A. A. Fokin
Department of Organic Chemistry, Kiev Polytechnic Institute
pr. Pobedy 37, 03056 Kiev (Ukraine)
Fax: (+38) 044-236-9774
E-Mail: aaf@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

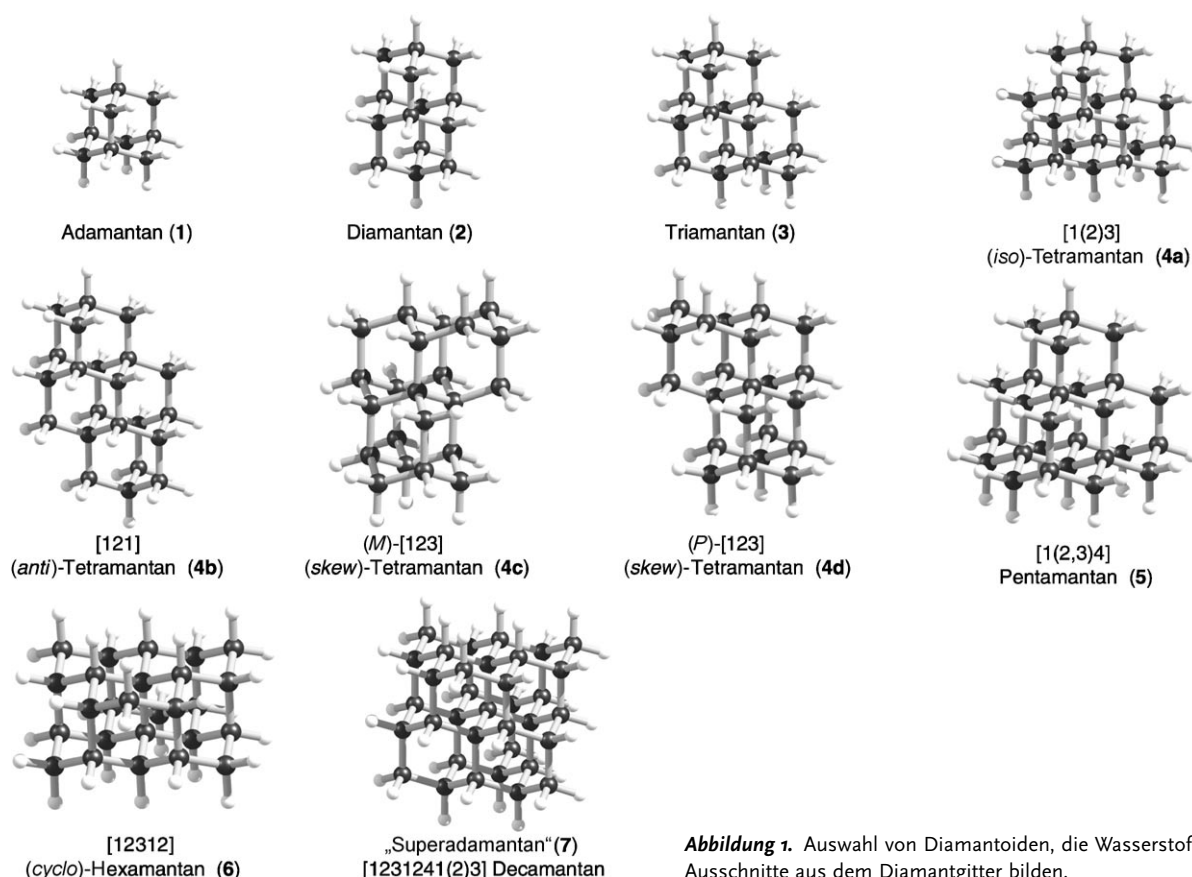
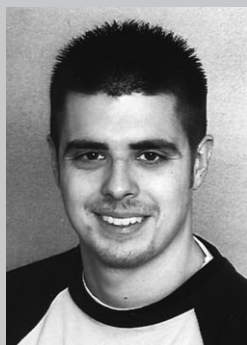


Abbildung 1. Auswahl von Diamantoiden, die Wasserstoff-terminierte Ausschnitte aus dem Diamantgitter bilden.

pen in den letzten Jahren erforscht worden.^[3,9] Eine Herausforderung ist dabei die Reinigung der so hergestellten ND-Pulver, was durch Methoden wie die Oxidation mit Säuremischungen bei hohen Temperaturen,^[10,11] direkte Umwandlung in fluoridierte Substrate mit H_2/F_2 -Mischungen^[12] oder Reduktion mit $LiAlH_4$ oder Boran in THF^[13] erreicht wird. Für die „gereinigten“ Pulver wurden mehrere Funktionalisierungsmethoden entwickelt. Loktev et al. behandelten ihr ND-Pulver mit einer Mischung aus HNO_3 und H_2SO_4 und erhielten so Partikel mit Carboxygruppen auf der Oberfläche.^[10] Diese Substrate wurden anschließend z. B. mit F_2 , Cl_2 oder H_2 umgesetzt und mit IR- und XPS-Spektroskopie un-

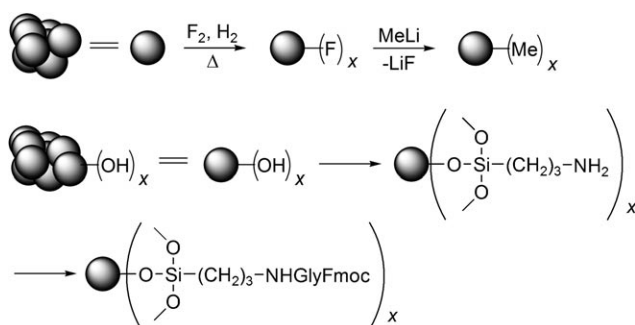
tersucht. Im Jahr 2002 verwendeten Tsubota et al. Benzoylperoxide als Reagens für gereinigte ND-Pulver und untersuchten die Wasserstoffabstraktion durch die Benzoylradikale.^[11] Nakamura et al. verwendeten die Photolyse von Perfluorazooctan zur Funktionalisierung von ND-Pulver, das mit Keto- und Carboxygruppen versehen war.^[14] Liu et al. zeigten im Jahr 2004, dass fluoridierte ND-Pulver mit Alkyl-lithiumverbindungen, Diaminen und einer Aminosäure derivatisiert werden können (Schema 1 oben).^[12,15] Kürzlich wurde von Krüger et al. eine Methode zur Synthese von silanisierten ND-Pulvern entwickelt, an die man z. B. Aminosäuren kuppeln kann (Schema 1 unten).^[13] Trotz dieser



Hartmut Schwertfeger, geboren 1979 in Lahn-Gießen, studierte Chemie an der Justus-Liebig-Universität Gießen (2001–2005). In seiner Diplomarbeit, die er in der Arbeitsgruppe von P. R. Schreiner anfertigte und im September 2006 abschloss, befasste er sich mit der Synthese von funktionalisierten Diamantderivaten. Diese Arbeiten zur selektiven Funktionalisierung von Diamantan und höheren Diamantoiden setzt er derzeit im Rahmen seiner Promotion an gleicher Stelle fort.



Andrey A. Fokin ist Professor für organische Chemie an der Nationalen Technischen Universität der Ukraine im Kiev. Nach seiner Habilitation 1995 in Chemie (an gleicher Stelle) war er DAAD- (1996) und Alexander-von-Humboldt-Stipendiat (1997–1998) in der Arbeitsgruppe von P. v. R. Schleyer an der Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen-Nürnberg und bei P. R. Schreiner an der Georg-August-Universität in Göttingen. Zu seinen Forschungsinteressen gehören Käfigverbindungen, Pestizide, Mechanismen der Alkanaktivierung und die computergestützte Untersuchung von Radikalen. Zurzeit ist er Gastprofessor am Institut für Organische Chemie an der Justus-Liebig-Universität in Gießen.



Schema 1. Beispiele für die Funktionalisierung von Nanodiamantpulvern (graue Kugeln).^[12,13] Fmoc = (9H-Fluoren-9-ylmethoxy)carbonyl.

Fortschritte bei der Funktionalisierung ist die Größe und Größenverteilung der ND-Partikel noch immer das Hauptproblem. Nakamura et al. sowie Tsubota et al. verwendeten kommerzielles ND-Pulver mit einem mittleren Durchmesser von 0.5 μm ,^[11,14] und das von Liu et al. verwendete Pulver wies eine sehr kleine mittlere Partikelgröße von ca. 3.5 nm auf,^[12] was aber letztendlich auf die Inhomogenität dieser Materialien hinweist.

Ein weiteres Problem ist die häufige Agglomeration der funktionalisierten ND-Pulver, die zu einer noch schlechteren Größenverteilung führt.^[13] Im Fall der silanisierten und mit Aminosäuren funktionalisierten ND-Pulver erhält man Partikelgrößen im Bereich von mehreren hundert Nanometern.^[13] Im Unterschied dazu können die Diamantoide mit großer Reinheit gewonnen und sehr selektiv funktionalisiert werden.

Daher sind „Diamantoide“ auch nicht dasselbe wie die hier beschriebenen „Nanodiamanten“, ungeachtet der Tatsache, dass beide zu den Nanomaterialien zählen. Es ist jedoch anzumerken, dass durch die stetig steigende Zahl von Mitgliedern in der Familie der Kohlenstoffnanostrukturen und ohne ein exaktes Klassifizierungssystem,^[3,16] das alle Vertreter dieser Klasse umfasst, der Begriff „Nanodiamant“ sehr unpräzise bleibt.



Peter R. Schreiner ist Professor für organische Chemie an der Justus-Liebig-Universität in Gießen. Er studierte Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg und promovierte dort 1994 bei P. v. R. Schleyer sowie 1995 bei H. F. Schaefer III an der Universität von Georgia mit einer Arbeit zur Computerchemie. Nach seiner Habilitation an der Universität Göttingen (1999) bei A. de Meijere wurde er Professor an der Universität von Georgia, bevor er im Jahr 2002 den Lehrstuhl für Organische Chemie in Gießen übernahm. Zu seinen Auszeichnungen gehören die Dirac-Medaille (2003) und der ADUC-Preis (1999). Er ist Mitherausgeber des Journal of Computational Chemistry und Mitglied des internationalen Beirats des European Journal of Organic Chemistry.

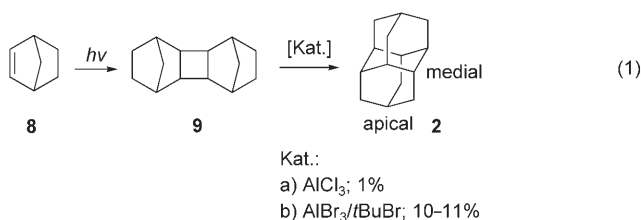
3. Ursprung und Synthese von Diamantoiden

Die natürlich vorkommenden Diamantoide können aus Rohöl, Erdgas und anderen kohlenwasserstoffreichen Materialien gewonnen werden. Adamantan^[17] (**1**) und Diamantan^[18] (**2**) wurden beide aus dem gleichen Rohöl aus der Nähe von Hodonin in der Tschechoslowakei im Jahr 1933 bzw. 1966 isoliert. Da damals jedoch keine Methoden zur Isolierung und Reinigung für **1** und **2** entwickelt wurden, blieb das Gebiet der Diamantoide aus Rohöl eher unbeachtet. Dies änderte sich erst, als die Ölfirma Mobil Oil um 1990 mehrere Patente über die Abtrennung von Diamantoiden aus Erdöl und Erdgas einreichte. Der Grund für die Entwicklung solcher Methoden war, dass Diamantoide und einige Derivate Probleme bei der Produktion und Raffinierung von kohlenwasserstoffreichen Bodenschätzen, insbesondere Erdgas, verursachen, indem sie kondensierten, sich verfestigten und so die Rohrleitungen und andere Teile der Ausrüstung verstopften.^[19] Neben den Bestrebungen, die Diamantoide am Verstopfen der Ausrüstung zu hindern und sie zu extrahieren,^[19,20] wurde schnell deutlich, dass diese Verbindungen auch für sich genommen wertvolle Produkte waren.^[19] Als Konsequenz reichte Mobil Oil mehrere Patente ein, die sich mit der Isolierung und Reinigung der Diamantoide aus Erdgas und Erdöl befassen.^[21] Nahezu zeitgleich wurde begonnen, die mögliche Verwendbarkeit dieser Bausteine auszuloten, z. B. für Polymere oder als Treibstoffzusätze.^[22] Bis Ende 1995 konnte gezeigt werden, dass Diamantoide bis zu Hexamantanen im Erdöl vorkommen,^[23,24] man war jedoch nicht in der Lage, diese höheren Adamantologen zu isolieren. Lin und Wilk wiesen allerdings darauf hin, dass auch höhere Analoga der Polymantane in natürlichen Quellen vorkommen.^[24] Die Vermutung, dass Diamantoide in allen Erdölarten vorkommen,^[25] wurde 2003 durch die Isolation und Identifizierung von 21 höheren Polymantanen durch Dahl et al. mithilfe von HPLC-Methoden bewiesen.^[26] Dahl et al. gelang es ebenfalls, den strukturellen Beweis für Cyclohexamantan (**6**), einen scheibenförmigen Diamantoiden, zu erbringen.^[27] Die Existenz dieser höheren Diamantoide sowie des „Adamantans der Adamantane“ oder Superadamantans (**7**), das bisher noch nicht isoliert werden konnte, wurde auch durch Berechnungen von Shen et al. untermauert.^[28] Eine dritte mögliche Quelle für Diamantoide, neben Erdöl und Erdgas, sind Sedimente, aus denen **1** und **2** neben anderen Kohlenwasserstoffen nachgewiesen werden konnten.^[29] Von daher wäre es interessant zu untersuchen, ob sich Diamantoide auch in anderen kohlenwasserstoffreichen Materialien wie z. B. Kimberlitgestein auffinden lassen. Eine neue Methode zur Herstellung von Diamantoiden wurde kürzlich von Wei et al. vorgestellt.^[30] Dabei werden Sedimente oder kerogene Makromoleküle durch wässrige Pyrolyse in Gegenwart von katalytisch aktiven Mineralien, die üblicherweise in sedimentären Gesteinen vorkommen,^[31] zu niederen Diamantoiden umgesetzt.

Hierbei konnte gezeigt werden, dass saure Mineralien wie Aluminosilicate die Bildung von Diamantoiden fördern. Diese Ergebnisse stützen auch die gängige Vermutung, dass Polymantane in der Natur durch Umlagerung mithilfe von Lewis-Säuren entstehen. Daneben konnten Giruts et al.

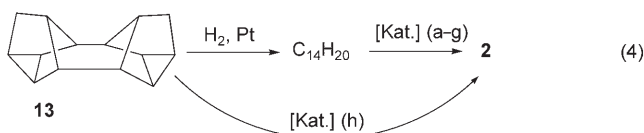
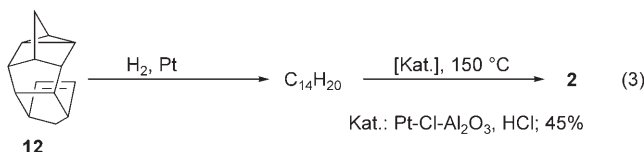
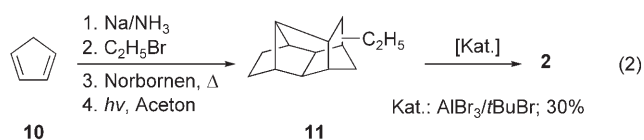
zeigen, dass **1** und **2** auch durch das thermische Cracken von hochmolekularen Bestandteilen des Erdöls erhalten werden können.^[32] Da seit einigen Jahren die niederen Diamantoide (**1–3**) in Kilogramm-Mengen und die höheren Diamantoide in Multigramm-Mengen durch die Chevron-Tochter Molecular-Diamond Technologies^[33] zur Forschung und Entwicklung zur Verfügung stehen, lassen sich neue Materialien mit interessanten Eigenschaften herstellen.^[34,35]

Diamantoide lassen sich nicht nur aus natürlichen Quellen gewinnen, sondern auch im Labor synthetisieren. Adamantan (**1**) wurde zuerst von Prelog und Seiwert 1941 hergestellt.^[36] Schleyer gelang es 1957, einen einfachen Syntheseweg zur Herstellung von **1** durch eine Stabilomer-Umlagerung von Tetrahydrodicyclopentadien mit Lewis-Säuren zu finden.^[37] Diese Reaktionen wurden bereits ausführlich beschrieben.^[38] Auf dem 19. internationalen Iupac-Kongress in London 1963 verwendete Prelog den bis dato unbekannten zweiten Diamantoiden als Kongresssymbol und ermutigte die Teilnehmer zu dessen Synthese durch sein Vorwort im Abstract-Buch: „*The Synthesis of the Congress Emblem, ..., is suggested as a challenging objective for the participants in the Congress.*“^[39] Von diesem Treffen stammt auch der erste Name dieses Moleküls, nämlich „Congressan.“^[40] Nur zwei Jahre später veröffentlichten Cupas et al.^[39] tatsächlich die Synthese von Congressan durch eine [2+2]-Photodimerisierung von Norbornen (**8**) gefolgt von einer Stabilomer-Umlagerung mit AlCl_3 .^[41] Leider betrug die Ausbeute nur 1% [Gl. (1), Methode a].



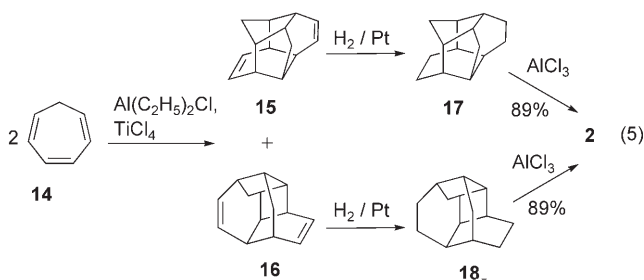
Durch einen Vorschlag von Vogl et al. im Jahr 1966 wurde Congressan in Diamantan (**2**) umbenannt (Böttger verwendete den Namen „Diamantan“ schon einmal für Adamantan (**1**) (1937)),^[42] und alle weiteren Diamantoide sollten gemäß einer logischen Reihenfolge mit Tri-, Tetra- usw. benannt werden.^[43] Die Synthese über das Norbornendimer (**9**) wurde zunächst von Gund et al. verbessert [Gl. (1), Methode b]. Ebenso wurde an einfacheren Vorstufen gearbeitet, sodass der zweite Diamantoid ebenso leicht verfügbar wurde wie Adamantan [Gl. (4), Methode a].^[44,45] Die Synthese verwendet Binor-S (**13**) als Ausgangsmaterial,^[46] das nach der Hydrierung die gewünschte Summenformel $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ aufweist.^[44] Andere Vorstufen wurden ebenfalls getestet, sind aber nicht so leicht mit hohen Ausbeuten herzustellen wie **13** [Gl. (2) und (3)].^[44,47] Die Umwandlung des Tetrahydro-Binor-S lässt sich durch mehrere Methoden vornehmen, die direkt zur Bildung von **2** [Gl. (4), Methoden b–d]^[47,48] oder zu dessen Derivaten führen.^[47–49]

Die dazugehörigen Mechanismen zur Bildung von **2** wurden 1975 von Gund et al. durch computergestützte Analysen ausgehend von unterschiedlichen Pentacyclotetradeca-



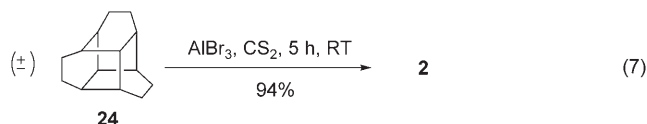
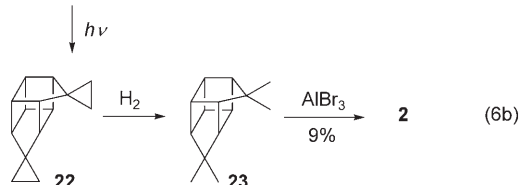
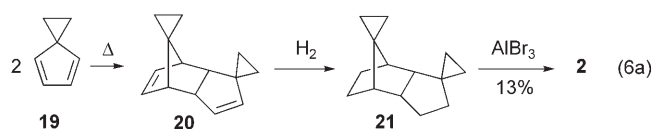
- Kat.:
- a) AlBr_3 , CS_2 oder C_6H_{12} ; 60–75%
 - b) $\text{Pt-Cl-Al}_2\text{O}_3$, HCl , 150 °C; 70%
 - c) CH_2Cl_2 , AlCl_3 ; 82%
 - d) H_2SO_4 , 60 °C; 10%
 - e) $\text{B}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$, Freon-113; 99%
 - f) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H-SBF}_5$ (1:1); 98%
 - g) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H-B}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ (1:1); 98%
 - h) NaBH_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, Freon-113; 99%

nen berechnet.^[50] Kulazhanov et al. untersuchten einige Katalysatorsysteme für die Hydrierung von **13** und konnten nachweisen, dass Platin das einzige Metall ist, das eine komplette Umsetzung von **13** bewirkt.^[51] Olah et al. verwendeten Supersäuren sowie Mischungen von $\text{NaBH}_4/\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, um die Umlagerung von **13** und Tetrahydro-Binor-S mit fast quantitativen Ausbeuten an **2** durchzuführen [Gl. (4), Methoden e–h].^[52,53] Turecek et al. nutzten eine titankatalysierte Dimerisierung von Cycloheptatrien mit anschließender Hydrierung und Umlagerung, um **2** in hohen Ausbeuten herzustellen [Gl. (5)].^[54,55]



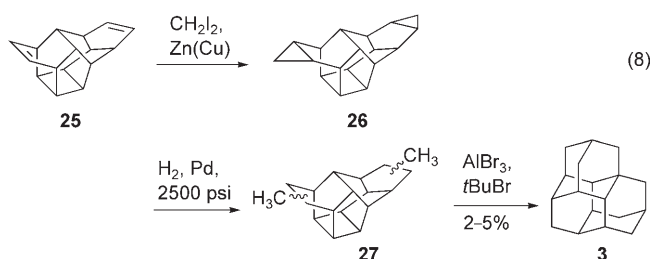
Ein eindrucksvoller, aber leider auch ineffizienter Weg zur Synthese von **2** wurde 1988 von Khusnutdinov et al. aufgezeigt. Dabei wurde nach der Dimerisierung von Spiro-[2.4]hepta-4,6-dien entweder eine Hydrierung/Umlagerung oder eine photochemische [2+2]-Reaktion mit anschließender Hydrierung/Umlagerung durchgeführt [Gl. (6a,b)].^[56]

Nakazaki et al. konnten Diamantan (**2**) durch Umlagerung von D_3 -Tritwistan (ebenfalls ein Pentacyclotetradeca-



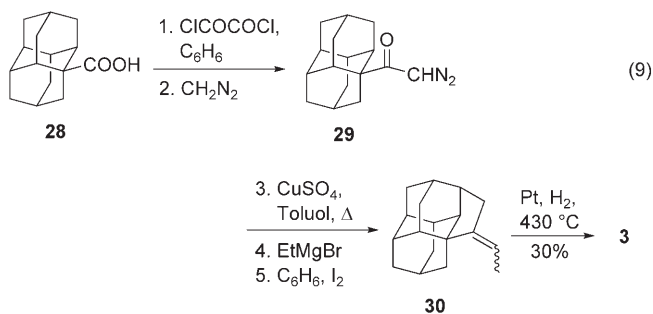
Ein ganz anderer Syntheseweg ist der schrittweise Aufbau ausgehend von **1**, der von Fărcașiu et al. 1977 veröffentlicht wurde.^[58] Diese Methode ist im Prinzip ebenfalls für die Synthese von höheren Diamantoiden anwendbar, aber von wenig praktischem Nutzen, da zu viele Zwischenschritte benötigt werden. Takhistov et al. nutzten Phenylcyclopentan und Phenylcyclohexan, um so die Methyl- und Dimethyldiamantane herzustellen.^[59] Grubmüller et al. konnten auch den umgekehrten Weg, d. h. die Desalkylierung von Methyl-diamantan und sogar von Triamantan (**3**), als möglichen Reaktionsweg aufzeigen.^[60] Ein weiterer sehr interessanter, wenn auch bisher nur theoretischer Ansatz von Fujimoto et al. soll hier erwähnt werden, da er 1970 einer der allerersten überhaupt war. Die Grundidee besteht darin, Polymantane durch elektrocyclische Polymerisation von *p*-Chinodimethan zu erzeugen, was bisher jedoch unseres Wissens niemand ausprobiert hat.^[61]

Das dritte Mitglied der logischen Reihenfolge ist das Triamantan (**3**), das zuerst von Williams et al. durch die Cyclopropanierung eines Cyclooctatetraen-Dimers, reduktive Spaltung der Cyclopropanringe sowie nachfolgende Umlagerung synthetisiert wurde.^[62] Die Ausbeuten an **3** waren sehr gering und schwankten zwischen 2 und 5% im letzten Schritt [Gl. (8)].

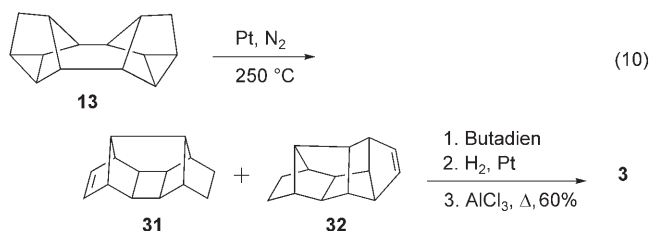


Eine Synthese mit höheren Ausbeuten wurde 1975 von Burns et al. beschrieben. Als Ausgangsmaterial diente 1-Diamantancarbonsäure (**28**). Durch einfache Homologisie-

rung (single homologation) wurde Triamantan (**3**) mit einer niedrigen Ausbeute isoliert [Gl. (9)].^[63]

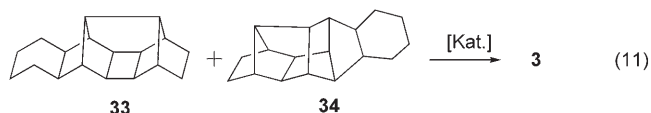


Noch höhere Ausbeuten an **3** wurden von Hamilton et al. dadurch erhalten, dass sie **13** [siehe auch Gl. (4)] mit einem Platinkatalysator in Abwesenheit von Wasserstoff erhitzen.^[64,65] Das dabei entstehende cyclische Monoolefin lässt sich in einer Diels-Alder-Reaktion mit Butadien umsetzen. Nach Hydrierung und Umlagerung mit AlCl_3 kann Triamantan (**3**) mit moderater Ausbeute erhalten werden [Gl. (10)].



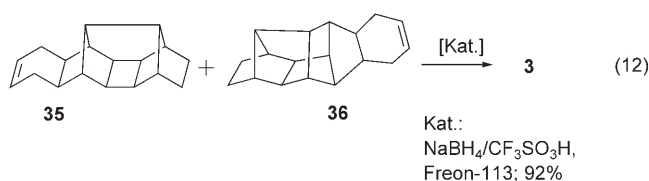
Durch den Einsatz von Isopren anstelle von Butadien lassen sich verschiedene Methyl-derivate von **3** herstellen.^[65] Diese Art von Reaktionsweg wurde genauer von Kafka et al. untersucht, wobei unterschiedliche Lewis-Säuren für die Isomerisierung von **13** eingesetzt wurden.^[66,67] Die Produkte der Diels-Alder-Reaktion mit den resultierenden hexacyclischen Olefinen wurden ebenfalls studiert.^[68] Farooq et al. konnten auch beim Triamantan zeigen, dass Supersäuren in der Lage sind, geeignete Ausgangsverbindungen wie Heptacyclooctadecane mit guten Ausbeuten von 70% in Triamantan (**3**) umzulagern [Gl. (11), Methoden a–c].^[52]

Selbst Heptacyclooctadecene lassen sich mit hohen Ausbeuten durch $\text{NaBH}_4/\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in **3** umlagern [Gl. (12)].^[53]



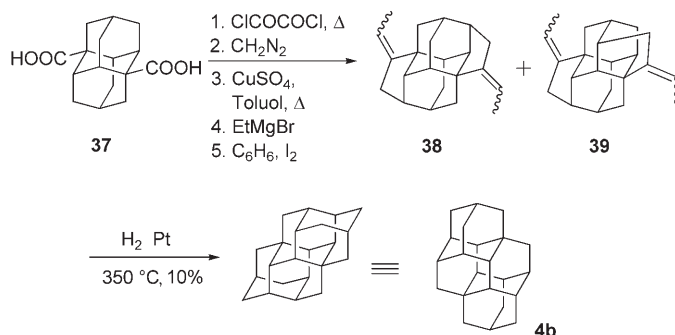
Kat.:

- $\text{B}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$, Freon-113; 70%
- $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H-SbF}_5$ (1:1); 71%
- $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H-B}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ (1:1); 69%



Wie schon für Diamantan (**2**) führten Tanaka et al. auch für **3** computergestützte Berechnungen von Umlagerungsreaktionen aus.^[69]

Das nächste logische Diamantoid ist das Tetramantan (**4**), das bereits in drei Isomeren vorliegt: (*iso*)-Tetramantan (**4a**), *anti*-Tetramantan (**4b**) und zwei enantiomere *skew*-Tetramantane (**4c,d**). Ihre Synthese wurde von Schleyer et al. mithilfe der gleichen Lewis-Säure-vermittelten Umlagerung versucht, mit der die Herstellung der niederen Mitglieder der Reihe gelungen war,^[70] diese erbrachte jedoch nicht den gewünschten Erfolg. Das erhaltene Molekül wurde als „Bastard Tetramantane“ (oder kurz Bastardan) bezeichnet.^[70,71] Das bis dato einzige im Labor synthetisierte Tetramantan-Isomer ist das *anti*-Tetramantan (**4b**) (Schema 2).^[72] Burns et al.



Schema 2. Syntheseweg für das *anti*-Tetramantan (**4b**).^[73]

verwendeten dabei den gleichen Ansatz wie für Triamantan (**3**) – nun als doppelte Homologisierung – und nutzten 1,6-Diamantandicarbonsäure (**37**) als Ausgangsmaterial. Eine Röntgenstrukturanalyse belegt, dass **4b** mit einer niedrigen Ausbeute hergestellt worden war.^[73]

Einen allgemeinen Überblick über die Umlagerungen von Adamantan (**1**) und anderen Diamantoiden sowie über die Synthesewege zur Herstellung von höheren Diamantoiden geben die Aufsätze von McKervey und Verbrugge, der diese Spezies als „merkwürdige organische Verbindungen“ bezeichnete.^[74]

4. Diamantoide als Bausteine für neue Materialien

Die Verfügbarkeit von (vor allem höheren) Diamantoiden aus natürlichen Vorkommen gab den Startschuss für deren Erkundung als Synthesebausteine für neue Materialien. Vor allem die starren geometrischen Strukturen (Abbildung 1) und die mögliche Kongruenz der Eigenschaften des Diamanten, wie extreme Härte, thermische Leitfähigkeit

usw., hat diesen besonderen Nanodiamanten viel Aufmerksamkeit zukommen lassen. Dieser Denkansatz wird, wie von Badziag et al. gezeigt, durch die Tatsache untermauert, dass nanometergroße Diamanten stabiler sind als Graphit im gleichen Größenbereich.^[75] Mehrere Forschungsgruppen haben die elektronischen Eigenschaften der Diamantoide untersucht,^[76] mit dem wichtigen Ergebnis, dass Diamantoide eine negative Elektronenaffinität (NEA) zeigen sollten.^[77] Yang et al. konnten erst kürzlich nachweisen, dass **4b** eine solche NEA aufweist,^[78] wodurch völlig neue Anwendungsbereiche offenstehen, z. B. die Beschichtung von Oberflächen mit Diamantoiden, um so neuartige Elektronenemissionsmaterialien zu erhalten.^[77] Da es für jede mögliche Anwendung unumgänglich ist, eine geeignete Funktionalisierung vornehmen zu können, konzentrieren sich unsere Studien auf die selektive Derivatisierung von vor allem höheren Diamantoiden.

5. Funktionalisierung von Diamantoiden

5.1. Adamantan

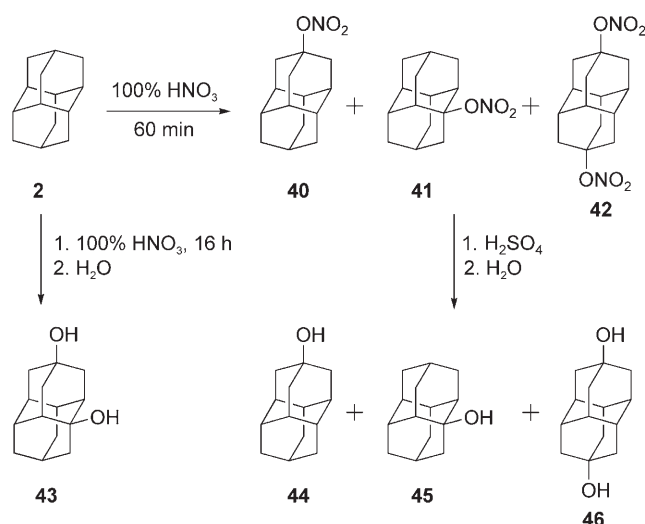
Die Chemie des Adamantans (**1**) wurde im Laufe der letzten 50 Jahre bereits sehr gut untersucht und in einer Reihe von Übersichtsartikeln zusammengefasst.^[38,79] Aufgrund der Tatsache, dass der kleinste Diamantoid jeweils nur eine Sorte von tertiären und sekundären Kohlenstoffatomen enthält, ist seine Funktionalisierung verhältnismäßig einfach. So ist es z. B. möglich, Derivate von **1** mit vier unterschiedlichen Substituenten an den tertiären Positionen herzustellen.^[80] Allerdings sind die chiralen Produkte, die auf diese Weise erhalten werden, wegen ihrer nahezu kugelförmigen Struktur nur schwer voneinander zu trennen. Neuere mechanistische Studien mit Adamantan als Modell helfen sehr, das Verhalten von höheren Diamantoiden in Gegenwart von Radikalen, Elektrophilen und oxidativen Reagentien zu verstehen.^[81]

5.2. Diamantan

Die selektive Funktionalisierung von Diamantan (**2**) ist eine erhebliche Herausforderung, da es zwei Arten von tertiären C-H-Bindungen enthält. Diese nehmen die sechs medialen Positionen am zentralen Cyclohexanring sowie zwei apicale Positionen ein [siehe Gl. (1)]. Die ersten Funktionalisierungen von Diamantan (**2**) wurden von Gund et al. vorgenommen und führten zu etwa einem Dutzend neuer Verbindungen.^[82] Die Chemie des Diamantans (**2**) wurde bereits 1988 in einem Übersichtsartikel von Janku und Burkhard^[83] zusammengefasst, der die Literatur von 1965 bis Januar 1988 abdeckt. Einige Aspekte der Diamantanchemie werden im Folgenden wiedergegeben, da sie die Grundlage für unsere eigenen Forschungen über selektive C-H-Funktionalisierungen von Diamantoiden bilden. Ganz offensichtlich sind Bromide und Alkohole von **2** die besten Vorstufen für weitere Funktionalisierungen. Die Bromierungsmethoden wurden in den vergangenen Jahrzehnten von mehreren Arbeitsgruppen untersucht, wobei sieben quaternäre Brom-

derivate synthetisiert und charakterisiert werden konnten.^[47,82,84–98] Sekundäre, geminale Bromide wurden 1988 von Burkhard et al. hergestellt.^[99] Auch wenn die Herstellung der tertiären Bromderivate im Prinzip eine einfache präparative Aufgabe ist, ist die Trennung der entstehenden Gemische und vor allem die Synthese von apicalen Derivaten nicht trivial und liefert nur geringe Ausbeuten. Neuere Berechnungen belegen, dass das stabilste Diamantankation die Ladung nahe an seinem geometrischen Zentrum trägt (was auch für alle anderen Diamantoide gilt).^[91] Daher sind die mono- und bisaxialen Bromide die einzigen, die sich ohne den Einsatz von Lewis-Säuren in guten Ausbeuten herstellen lassen. In Bezug auf Synthesen in größeren Maßstäben ist die Anwendung solcher Bromierungsreaktionen aber eher uninteressant.

Viel leichter sind dagegen die Alkoholderivate von **2** zu erhalten. Alle bekannten Literaturvorschriften für die Herstellung der Alkohole nutzen entweder die Modifizierung von Diamantanderivaten (z. B. Hydrolyse von Bromiden und Chloriden)^[47,48,82,86–89,95,97,98,101–104] oder setzen **2** direkt als Ausgangsmaterial ein.^[105–108] Daneben gibt es noch zusätzliche Literatur, die sich mit der Charakterisierung^[84,109] und der möglichen Gleichgewichtseinstellung der Monoalkohole **44** und **45** (Schema 3) beschäftigt.^[110,111] Leider sind die Aus-



Schema 3. Herstellung von Diamantanalkoholen durch Oxidation mit 100-proz. Salpetersäure.^[100]

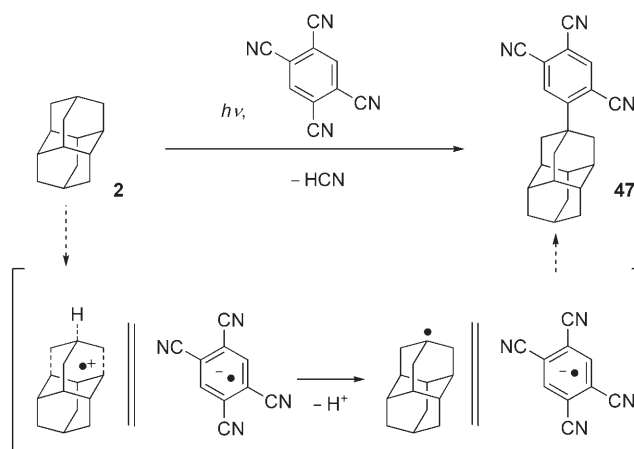
beuten der direkten Hydroxylierungsmethoden von Jones et al. mit Pb^{IV}-Salzen,^[105] von Olahs Bis(trimethylsilyl)peroxid-Synthese^[108] und von Leddys Vorschrift mit Permanganaten^[106] oft gering, oder es müssen Metallkomplexe verwendet werden.^[107] Auch von unserer Arbeitsgruppe wurde eine direkte Methode zur Hydroxylierung von Diamantan (**2**) mit *m*-Chlorperbenzoesäure entwickelt, aber auch hier ist der Umsatz gering (43 %) und die Ausbeuten sind niedrig (4 % für **44** und 23 % für **45**), sodass damit keine größeren Mengen an Alkoholen hergestellt werden können.^[91]

Einen viel bequemeren Ansatz für die Hydroxylierung von Diamantoiden bietet die Nitroxylierung mit nachfolgen-

der Hydrolyse.^[112] Ein speziell in unserer Gruppe entwickeltes Protokoll, das die Isomerisierung in Schwefelsäure umfasst, ergibt hohe Ausbeuten (über 90 % Gesamtausbeute) und lässt sich sogar im 200-g-Maßstab ausführen (Schema 3, rechter Reaktionsweg).^[100,113] Dabei werden die Nitroxyderivate durch einen an Wasserstoff gekoppelten Elektronentransfer von einem Nitroniumnitrat erzeugt und anschließend zu den entsprechenden Alkoholen hydrolysiert.^[91] Der große Vorteil dieser Reaktion liegt darin, dass durch die Veränderung der Reaktionsparameter die Ausbeuten der Alkohole (**43–46**) variiert werden können. So ergeben lange Reaktionszeiten während der Nitroxylierung den Dialkohol **43** mit 50 % Ausbeute, währenddessen kürzere Reaktionszeiten zur Synthese von mono- und bisapicalen Alkoholen führen. Durch kurze Einwirkzeiten während der Behandlung in Schwefelsäure lassen sich dann mehr monosubstituierte Alkohole (z. B. bis zu 44 % an **44** und 24 % von **45**) erhalten. Die Verlängerung der Reaktionszeit ergibt den bisapicalen Alkohol **46** mit einer Ausbeute von bis zu 78 %. Dies ist unseres Wissens die zurzeit einzige Reaktion, die es ermöglicht, die apicalen Alkoholderivate halogenfrei und mit hohen Ausbeuten zu erhalten.

Fluor-,^[92,114] Chlor-,^[47,48,86,91,92,96,99,104,111,115] und Iod-Derivate^[91,92,116] von **2** wurden ebenfalls synthetisiert und charakterisiert. Die gut untersuchten^[117] Alkylderivate sind durch Grignard-Kupplungen erhältlich,^[82,86,92,95,118] oder durch Methylierung mit Diazomethan unter UV-Strahlung.^[119] Photochemische Methoden wurden nicht nur zur Einführung von Methylgruppen verwendet, sondern von Tabushi et al. auch für die Herstellung von Acetyldiamantan.^[102] Auch unsere Arbeitsgruppe nutzte einen photochemischen Ansatz, wobei der Nachweis gelang, dass die selektive Funktionalisierung von Diamantan (**2**) (und höheren Diamantoiden) auch bei Beteiligung von Radikalkationen möglich ist (Schema 4).^[91] Die durchgeführte Einelektronentransfer (SET)-Photooxidation von **2** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol (TCB) ergibt ausschließlich das apical substituierte Derivat **47** (bei niedrigem Umsatz).

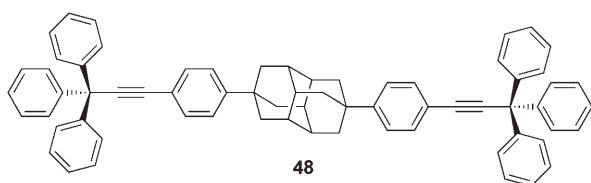
Besonders interessante Diamantanderivate für pharmakologische Anwendungen sind Acetamide,^[82,86,91,94,116,120–122]



Schema 4. Die Photooxidation von **2** mit Tetracyanbenzol verläuft mit 100 % Selektivität.^[91]

die durch saure oder basische Hydrolyse in die entsprechenden Amine umgewandelt werden können.^[82, 86, 94, 116, 121, 122] Weitere Synthesewege für die Herstellung von Aminen sind die Hydrierung von Aziden^[90] und die direkte Aminierung mit $\text{NCl}_3/\text{AlCl}_3$, die allerdings nur geringe Ausbeuten an Aminen ergibt.^[123] Alle diese Methoden haben den Nachteil, dass sie nicht für die Herstellung von Aminen in größeren Maßstäben geeignet sind. Dieses Problem konnte erst kürzlich von unserer Arbeitsgruppe gelöst werden, sodass die Aminodiamantane sehr leicht aus den jeweiligen Alkoholen in zwei Stufen mit hohen Ausbeuten synthetisiert werden können.^[124] Aminoderivate von Diamantan (**2**) und höheren Polymantenen sind wichtige Verbindungen für weitere Umsetzungen, besonders für die Synthese von Peptiden. Die optimalen Reaktionspartner für die Herstellung von Peptiden sind naturgemäß Carbonsäuren. Die Diamantancarbonsäuren,^[82, 86–88, 97, 98, 125, 126] deren Methylester,^[84, 88, 98, 101] Säurechloride,^[127] Essigsäurederivate^[128] sowie deren brom- oder hydroxysubstituierten Derivate^[84, 87, 101, 129] sind in den letzten Jahren mehrfach synthetisiert und ausführlich untersucht worden.

Karlen et al. nutzten die besondere Form von **2**, um das Molekül als Verbindungsstück zur Herstellung eines „molekularen Kreisel“ **48** einzusetzen (Schema 5).^[130] Die Struktur

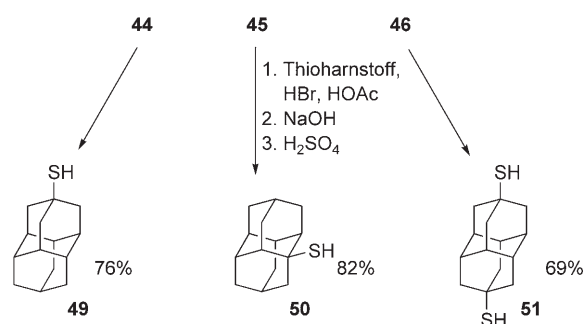


Schema 5. Diamantan als starres Verbindungsstück für einen „molekularen Kreisel.“^[130]

von **48** resultiert aus der Starrheit des Kohlenstoffgerüsts von **2**. Der 180° -Winkel macht Diamantan (**2**) zu einem wertvollen Abstandhalter mit definierter Größe, nicht nur für mechanochemische Module sondern z. B. auch für Polymere. So forschte in den frühen neunziger Jahren die Gruppe um Malik, Archibald und Baum an neuartigen Polymeren auf der Basis von Diamantanacetylenen^[93, 131] und an Polymerreaktionen von 4,9-Diamantandicarbonsäuredimethylester mit z. B. 2,5-Diamino-1,4-benzodithiol.^[98] Chern und Mitarbeiter verwendeten die Carbonsäuren, Amine und Phenyllderivate von **2** als starre Module und stellten mit geeigneten Reagentien die entsprechenden Polyimide, Polymaleimide, Polyamide und Polyester her.^[94, 122, 125, 127, 132, 133] Dang et al. gelang 2004 die Herstellung von Polyaryletherketonen, die Diamantan (**2**) als Struktureinheit enthalten.^[134] Die Polymere des Diamantans (**2**) wurden auch in einem Übersichtsartikel von Meador aufgegriffen.^[135] Obwohl einige dieser Materialien sehr interessante Eigenschaften wie hohe Glastemperaturen oder niedrige Dielektrizitätskonstanten aufweisen, ist unseres Wissens bislang keines dieser Polymere in einer Anwendung zum Einsatz gekommen.

Die starre dreidimensionale Struktur der Diamantoide ist nicht nur für Polymere von Interesse, sondern bietet sich auch

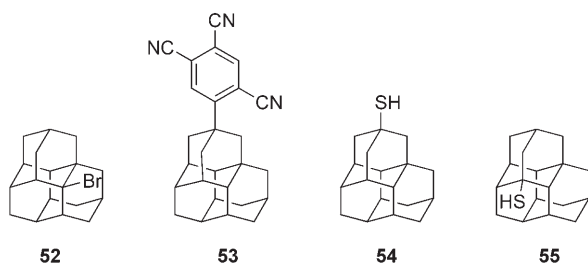
für die Verwendung als Beschichtungsmaterial von Oberflächen an. Um diese Materialien auf Edelmetalloberflächen wie Gold oder Silber zu bringen (Bildung von selbstorganisierten Monoschichten, SAMs), sind Thiolderivate die beste Wahl. Die ersten Thiolverbindungen von **2** wurden 1990 von Cahill hergestellt, der Bromdiamantane als Ausgangsmaterialien verwendete.^[123] Obwohl die Ausbeuten der Reaktion gut sind, liegt das Problem wieder in der Synthese vor allem der apicalen Bromderivate. Durch eine neue, einfache Synthesevorschrift ist es möglich, die Thiolverbindungen aus den medialen, apicalen und bisapicalen Diamantanalkoholen sehr selektiv mit hohen Ausbeuten herzustellen (Schema 6).^[136] Diese Methode lässt sich auch auf die höheren Adamantanologen problemlos anwenden.



Schema 6. Synthese von Diamanthiolen aus den entsprechenden tertiären Alkoholen.^[136]

5.3. Triamantan

Triamantan (**3**) ist der erste Diamantoid, der ein quartäres Kohlenstoffatom aufweist. Daneben existieren vier unterschiedliche tertiäre Positionen sowie drei unterschiedliche Methylengruppen, die eine gezielte Funktionalisierung erschweren. Obwohl es für die Synthese von **3** mehrere Synthesewege mit zum Teil sehr hohen Ausbeuten gibt [Gl. (8)–(12)], sind bislang nur sehr wenige Derivate hergestellt worden. Hollowood et al. beschreiben die Herstellung und Charakterisierung von Brom- und Hydroxyderivaten durch Bromierung, Hydrolyse sowie Umlagerungen mit Lewis- und Mineralsäuren.^[137] Leddy et al. verwendeten, wie schon für Diamantan (**2**), Permanganate zur Synthese von Triamantanalkoholen.^[106] Kafka et al. gelang die Herstellung von Triamantanonen, Alkoholen und einer Carbonsäure durch verschiedene Oxidationsmethoden (Salpetersäure, Schwefelsäure, Chromtrioxid, usw.).^[67, 138, 139] Neben diesen wenigen Funktionalisierungsmethoden haben sich andere Arbeitsgruppen mit physikalischen Aspekten wie der niederfrequenten Lichtstreuung,^[140] der anomalen spezifischen Wärme bei Raumtemperatur,^[141] Phasenumwandlungen,^[142] Raman-Spektren,^[143, 144] dem partiellen molalen Volumen von Bromtriamantan^[145] und Ringspannungs- sowie Substituenteneffekten auf ^{13}C -Verschiebungen beschäftigt.^[95, 146] Weitere Funktionalisierungsmethoden für **3** wurden erst kürzlich von unserer Arbeitsgruppe veröffentlicht, die die selektive Synthese von Bromiden (z. B. **52**), Mono- und Dialkoholen, Tricyanphenyl- (**53**), Acetyl- und Acetatderivaten ermöglichen



Schema 7. Beispiele für Triamantanderivate, die von unserer Arbeitsgruppe synthetisiert wurden.^[136,147]

(Schema 7).^[100,147] Weiterhin gelang es, die wertvollen Thiol-derivate **54** und **55** durch die oben beschriebene Synthesemethode herzustellen (Schema 7).^[136]

5.4. Tetramantan

Die Funktionalisierung aller vier Tetramantanisomere wurde bislang überhaupt noch nicht beschrieben. Erst kürzlich konnte von uns gezeigt werden, dass sich auch das *anti*-Tetramantan (**4b**) durch die gewählte Synthesestrategie sehr selektiv funktionalisieren lässt (Tabelle 1).^[147] Obwohl **4b** ebenfalls vier unterschiedliche Arten an tertiären Kohlenstoffatomen und drei unterschiedliche Methylengruppen aufweist, sind die beobachteten Selektivitäten viel ausgeprägter als beim Triamantan (**3**). In Analogie zum Triamantan (**3**) konnten so einige Bromide, Mono- und Dialkohole sowie Acetatderivate synthetisiert werden.^[100,147] Die Oxidation von **4b** sowie eines Alkohols zu Ketonen wurde ebenso wie die selektive Photoacetylierung erfolgreich durchgeführt.^[147] Thiol-derivate des *anti*-Tetramantans (**4b**) wurden von uns ebenfalls nach bewährter Methode hergestellt.^[136] Dieses Tetramantanisomer hat wegen seiner stiftförmigen Struktur

und den oben gezeigten selektiven Funktionalisierungsmöglichkeiten (vor allem Dialkohole und Thiole) großes Potenzial, um als Synthesebausteine für verschiedenste Anwendungen eingesetzt zu werden. Auch theoretische Studien über die molekulare Struktur und Raman-Spektren des Tetramantans wurden durch Chang et al. durchgeführt.^[143]

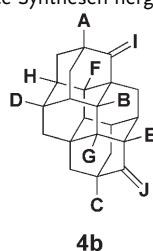
5.5. Pentamantan

Von den zehn möglichen Pentamantanisomeren wurde bislang nur das [1(2,3)4]-Pentamantan (**5**) funktionalisiert.^[148] Das Besondere an diesem Molekül ist die fast pyramidenförmige Struktur, die z. B. für eine vollständige Beschichtung einer Edelmetalloberfläche mit den geeigneten Thiol-derivaten geeignet ist. Pentamantan (**5**) hat eine Größe von ca. 0.8 nm und ist somit der einfachste zentrosymmetrische Kohlenwasserstoff, der die (111)-Fläche des Diamanten aufweist (Tabelle 2).^[148] Was die Möglichkeiten einer selektiven Funktionalisierung betrifft, konnten wir mehrere Brom-, Hydroxy-, Nitroxy- und Thiol-derivate herstellen (Tabelle 2). Die SET-Oxidation von **5** mit TCB ergab wie erwartet ausschließlich das periphere Produkt. Interessanterweise sind die angewendeten Reaktionen noch selektiver als beim Triamantan (**3**) und *anti*-Tetramantan (**4b**).

5.6. Höhere Diamantoide

Unseres Wissens wurden außer dem *anti*-Tetramantan (**4**) und dem Pentamantanisomer **5** bislang keine höheren Diamantoide funktionalisiert. Nur DFT-Studien über Cyclohexamantan (**6**) wurden von Richardson et al.^[149] durchgeführt, die unsere früheren Ergebnisse bestätigten.^[91] Zurzeit arbeiten wir an der Funktionalisierung der Diamantoide **4a**, **4c** und **4d** sowie des Cyclohexamantans (**6**).

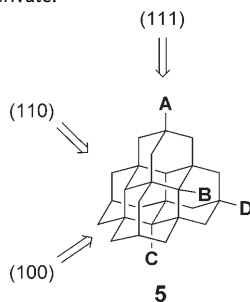
Tabelle 1: Derivate des *anti*-Tetramantans (**4b**), die durch gezielte Synthesen hergestellt werden können.^[100,136,147]



| A | H | H | Ac | Ac | OAc | OAc | H | OH | OH | H | H | OH | OH | H | H | TCP ^[a] | H | OH | H | SH | H | SH |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| B | Br | H | H | H | H | H | OH | H | H | H | H | OH | H | H | H | H | H | H | H | H | SH | H |
| C | H | H | H | Ac | H | OAc | H | H | OH | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | SH |
| D | H | H | H | H | H | H | H | H | H | OH | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H |
| E | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | OH | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H |
| F | H | Br | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | OH | H | H | H | H | H | H | H |
| G | H | Br | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | OH | OH | OH | H | H | H | H | H | H | H |
| H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | H | OH | H | H | H | H | H | H | H | H |
| I | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | O | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ |
| J | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | H ₂ | O | O | O | H ₂ | H ₂ | H ₂ |

[a] TCP = Tricyanphenyl.

Tabelle 2: Pentamantan (**5**) mit einer (111)-Diamantfläche und die bislang hergestellten Derivate.^[148]



| A | H | H | H | H | OH | Br | ONO ₂ | OH | Br | TCP ^[a] | SH |
|---|----|----|----|----|----|----|------------------|----|----|--------------------|----|
| B | H | H | Br | OH | H | H | H | H | H | H | H |
| C | Br | OH | Br | OH | H | H | H | H | H | H | H |
| D | H | H | H | H | H | H | ONO ₂ | OH | Br | H | H |

[a] TCP = Tricyanphenyl.

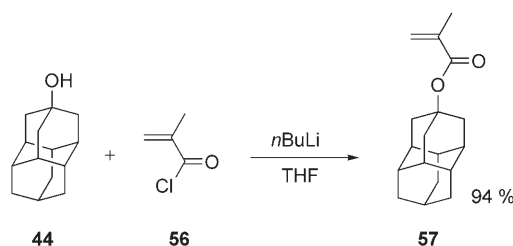
6. Anwendungen der Diamantoide

Durch die nunmehr gute Verfügbarkeit hochreiner Diamantoide lassen sich viele Anwendungen ins Auge fassen (hier können nur einige angesprochen werden). Spektroskopische Studien des IR-,^[150] Raman-^[151] und Schwingungsverhaltens^[152] der Diamantoide zeigen, dass diese besondere Substanzklasse nicht nur auf der Erde vorhanden ist, sondern z. B. auch auf Meteoriten nachgewiesen werden könnte.^[150] Diese Vermutung wird durch die Tatsache gestützt, dass nanometergroße Diamanten bereits auf Meteoriten gefunden worden sind.^[153] Wegen ihrer hohen Stabilität unter extremen Bedingungen wurden Diamantoide bereits als interne Standards bei Studien über die Verflüssigung von Kohle eingesetzt.^[154] Chen et al.^[155] verwendeten Diamantoide zur Altersbestimmung von Rohölen und entwickelten die so genannten Methyl-Diamantoid-Indizes von **1** und **2**, die es ebenfalls erlauben, geochemische Studien von Petroleum, molekularen Fossilien usw. durchzuführen.^[156] Dahl et al.^[25] konnten nachweisen, dass die Konzentration von Diamantoiden mit steigender Temperatur zunimmt und somit als Maßstab für die Zersetzung von Öl genutzt werden kann.^[157] Daher lassen sich Diamantoide auch als „Fingerabdrücke“ für Rohölprodukte wie Flüssiggase oder Treibstoffe verwenden.^[158,159] Alle diese Methoden beruhen auf GC/MS-Messungen und sind nur deshalb anwendbar, weil Diamantoide im Unterschied zu anderen Biomarkern wie Terpenen und Steranen während des Raffinerieprozesses nicht zerstört oder entfernt, sondern sogar angereichert werden.^[159] Dass auch Diamantoide unter bestimmten Umständen zerstört werden können, wurde kürzlich von Wei et al. beschrieben,^[160] die nachweisen konnten, dass Diamantoide bei hohen Temperaturen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen, Gasen und Pyrobitumen abgebaut werden und dass aromatische Kohlenwasserstoffe die vermutlich stabilsten Verbindungen im Erdöl sind.^[160]

Adamantan (**1**) ist schon seit geraumer Zeit ein etablierter Baustein für eine Vielzahl von Medikamenten (z. B. gegen Parkinson und Alzheimer).^[161] Von den höheren Diamantoi-

den wurden bislang allerdings nur sehr wenige Derivate auf ihre pharmakologische Wirkung hin untersucht. Heyd et al. zeigten 1982, dass Derivate von **1** und **2** gegen Hypobetalipoproteinmangel wirksam sind.^[162] Die Firma Upjohn reichte mehrere Patente ein, in denen Anilinderivate von **1** und **2** als Wirkstoff gegen Lipidmangel und speziell gegen Cholesterinmangel verwendet wurden.^[163] Auch Mobil Oil untersuchte viele Derivate von **1** und **2** auf eine pharmazeutische Verwendung und konnte nachweisen, dass einige Derivate gegen HIV aktiv sind.^[164] Chevron Inc. testeten ebenfalls einige Diamantoidderivate, die eine Aktivität bei der Behandlung von neurologischen Krankheiten aufwiesen.^[165] Derivate von **1** und **2** wurden auch von Hodek et al. zur Inhibition von Cytochrom-P450-Hämoproteinen angewendet und zeigten teilweise hohe Selektivitäten und hohe Inhibitionswirkungen.^[166] Andere Diamantanderivate wurden von Chern und Mitarbeitern als Mittel für die Krebsbehandlung getestet.^[133,167] Obwohl von den höheren Diamantoiden bislang noch kein Derivat als Medikament zur Anwendung gekommen ist, ist nach unserem Dafürhalten die Erforschung von Aminodiamantoiden und Peptiden auf Diamantoidbasis eine aussichtsreiche Zukunftsperspektive.

Mit dem Ziel, neuartige Polymere auf Diamantoidbasis zu erhalten, wurde von unserer Arbeitsgruppe eine einfache Synthese von 4-Diamantanmethacrylat mit hohen Ausbeuten entwickelt (Schema 8).^[168] Die Kombination von Eigen-



Schema 8. Synthese von 4-Diamantanmethacrylat.^[168]

schaften der bereits gut untersuchten Polymethacrylate mit denen der Diamantoide lässt Polymere mit einzigartigen Charakteristiken wie hohe Glastemperatur, Kratzfestigkeit usw. erwarten. Zusätzlich zu unseren Arbeiten untersuchten Ghosh et al.^[169] das Verhalten von Diamantoiden als Additive für Polypropylene und Polycarbonate, während die Firma Chevron^[35] Diamantoide zur Herstellung von Thermoplasten einsetzte. Ghosh et al. konnten damit nachweisen, dass Diamantoide in der Lage sind, die thermomechanischen Eigenschaften der Polymere zu verändern, ohne dabei auf andere wertvolle Eigenschaften der Polymere verzichten zu müssen, wie es bei vielen anderen Additiven der Fall ist.^[169] Obwohl die Rolle der Diamantoide bisher noch nicht vollständig erforscht worden ist, lassen die bisherigen Ergebnisse die Vermutung zu, dass (vor allem funktionalisierte) Polymantane im Bereich der Polymerchemie noch viele Materialien mit den oben beschriebenen gewünschten Eigenschaften ermöglichen werden.

Thiolderivate von **4b** und **5**, z. B. das *anti*-Tetramantan-6-thiol (**58**), können durch spezielle Methoden auf Goldoberflächen aufgebracht werden (Abbildung 2 oben).^[78] Eine in-

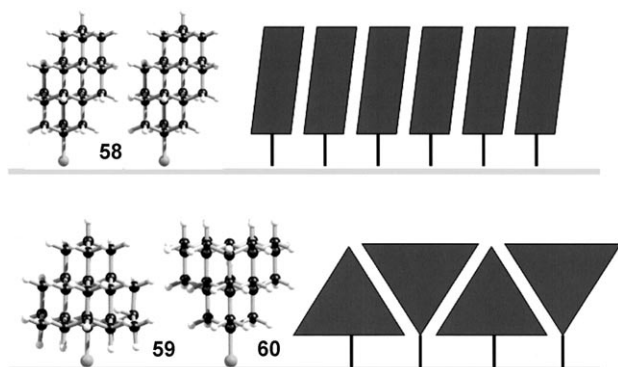


Abbildung 2. Thiolderivate von **4b** und **5** auf einer Goldoberfläche (graue Linie).

interessante Kombination sind die beiden Pentamantanthiol-derivate **59** und **60**, die durch ihre fast trigonal-pyramidale Struktur eine sehr dichte Beschichtung der Oberfläche ermöglichen würden (Abbildung 2, unten). Eine weitere vielversprechende Idee für Diamantoidanwendungen ist der Einsatz als Einzelmolekülkontakte, die zurzeit als molekulare Verbindungsstücke im Nanometerbereich untersucht werden.^[170,171] Solche Systeme könnten als Schalter, Sperren oder Transportelemente dienen und somit die Abmessungen von Bauteilen verkleinern und gleichzeitig die Leistungsfähigkeit erhöhen.^[170] Abbildung 3 zeigt als mögliches Beispiel

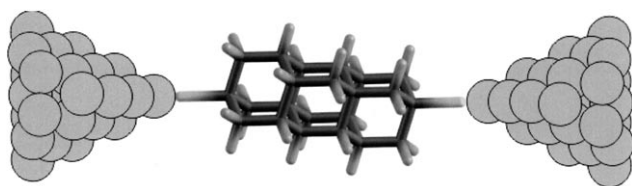
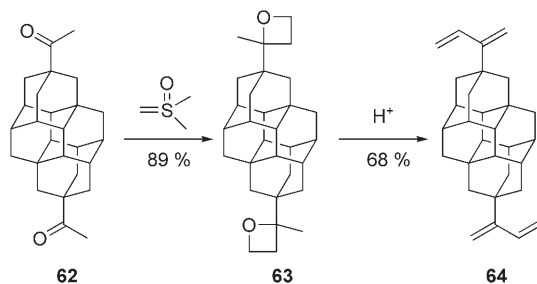


Abbildung 3. Verwendung von *anti*-Tetramantandithiol (**61**) als Einzelmolekülkontakt zwischen zwei Goldelektroden (graue Kugeln).

einen Einzelmolekülkontakt bestehend aus dem *anti*-Tetramantandithiol **61** zwischen zwei Goldelektroden.

Erst kürzlich ist es gelungen, Diamantoide selektiv mit 1,3-Dienen zu funktionalisieren.^[172] Die Verbindungen lassen sich leicht aus den entsprechenden Ketonen durch eine zweistufige Synthese mit der intermediären Bildung von Oxetanen herstellen (Schema 9). Mit dieser Synthesavor-



Schema 9. Beispiel für die zweistufige Synthese von 1,3-Dienen der Diamantoide.^[172]

schrift konnten die Mono- und Bisdiene von **1**, **2**, **3**, **4b** und **5** hergestellt und charakterisiert werden. Diese Verbindungskategorie ist eine hervorragende Ergänzung zu den Thiolderivaten, da sie die Möglichkeit eröffnet, durch [2+4]-Cycloaditionen zu selbstorganisierten Monoschichten von Diamantoiden auf Silicioberflächen zu gelangen.^[173]

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Verfügbarkeit von großen Mengen an Diamantoiden aus Rohöl hat dazu geführt, dass diese Klasse von organischen Verbindungen wieder in den Mittelpunkt von Forschung und Entwicklung gerückt ist. Im Vergleich zu anderen kohlenstoffreichen Materialien mit nanoskopischen Abmessungen, wie Nanodiamantpulvern, Nanoröhren oder Fullerenen, sind die Polymantane mit ihren klar definierten Strukturen zwar schon lange bekannt, bilden gleichzeitig aber eine völlig neue Klasse von Nanomaterialien. Durch die Entwicklung von mehreren hoch selektiven Funktionalisierungsreaktionen mit sehr guten Ausbeuten lässt sich eine Reihe von wichtigen Derivaten herstellen, z. B. Alkohole, 1,3-Diene, Thiole und Acetate. Auch für Synthesen im großen Maßstab sind diese Methoden geeignet. Verblüffenderweise erhöht sich die Funktionalisierungselektivität bei den tertiären C-H-Bindungen mit der Größe der Diamantoide. Die dreidimensionale Starrheit und ihre außerordentliche Stabilität macht sie zu einzigartigen Bausteinen für Anwendungen wie Oberflächenbeschichtungen, widerstandsfähige Fasern oder auch molekulare Verbindungsstücke. Die weitere Forschung, vor allem mit den vergleichsweise leicht zu erhaltenden niederen Diamantoiden als Modelle, schafft die Grundlage, um noch höhere Diamantoide wie das Superadamantan (**7**) gezielt funktionalisieren zu können.

Die Autoren danken MolecularDiamond Technologies, Chevron Technology Ventures, für die Unterstützung der Forschungsarbeiten.

Eingegangen am 17. April 2007,

veränderte Fassung am 10. Juli 2007

Online veröffentlicht am 14. Dezember 2007

- [1] M. N. R. Ashfold, P. W. May, C. A. Rego, N. M. Everitt, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 21–30.
- [2] V. S. Bondar, A. P. Puzyr, *Phys. Solid State* **2004**, 46, 716–719; A. P. Puzyr, D. A. Neshumayev, S. V. Tarsikh, G. V. Makarskaya, V. Yu. Dolmatov, V. S. Bondar, *Diamond Relat. Mater.* **2004**, 13, 2020–2023; C.-M. Sung, M. Sung, E. Sung, USA 20050220829, **2005**; K. Bakowicz-Mitura, G. Bartosz, S. Mitura, *Surf. Coat. Technol.* **2007**, 201, 6131–6135.
- [3] O. A. Shenderova, V. V. Zhirnov, D. W. Brenner, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 27, 227–356.
- [4] V. V. Danilenko, *Phys. Solid State* **2004**, 46, 595–599.
- [5] H. Decker, *Z. Angew. Chem.* **1924**, 37, 795.
- [6] H. Kleinfeller, W. Frercks, *J. Prakt. Chem.* **1933**, 138, 184–206.
- [7] A. T. Balaban, P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron* **1978**, 34, 3599–3609.
- [8] D. R. Eckroth, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 3362–3365.

- [9] N. V. Novikov, G. P. Bogatyreva, M. N. Voloshin, *Phys. Solid State* **2004**, *46*, 600–605; V. Yu. Dolmatov, M. V. Veretennikova, V. A. Marchukov, V. G. Sushchev, *Phys. Solid State* **2004**, *46*, 611–615; A. Krüger, F. Kataoka, M. Ozawa, T. Fujino, Y. Suzuki, A. E. Aleksenskii, A. Ya. Vul, E. Osawa, *Carbon* **2005**, *43*, 1722–1730; I. Larionova, V. Kuznetsov, A. Frolov, O. A. Shenderova, S. Moseenkov, I. Mazow, *Diamond Relat. Mater.* **2006**, *15*, 1804–1808; A. Ya. Vul, A. T. Dideikin, Z. G. Tsareva, M. N. Korytov, P. N. Brunkov, B. G. Zhukov, S. I. Rozov, *Tech. Phys. Lett.* **2006**, *32*, 561–563; A. I. Shames, A. M. Panich, W. Kempinski, A. E. Alexenskii, M. V. Baidakova, A. T. Dideikin, V. Yu. Osipov, V. I. Siklitski, E. Osawa, M. Ozawa, A. Ya. Vul, *J. Phys. Chem. Solids* **2002**, *63*, 1993–2001; A. M. Panich, A. I. Shames, H.-M. Vieth, E. Osawa, M. Takahashi, A. Ya. Vul, *Eur. Phys. J. B* **2006**, *52*, 397–402.
- [10] V. F. Loktev, V. I. Makal'skii, I. V. Stoyanova, A. V. Kalinkin, V. A. Likholobov, V. N. Mit'kin, *Carbon* **1991**, *29*, 817–819.
- [11] T. Tsubota, O. Hirabayashi, S. Ida, S. Nagaoka, M. Nagata, Y. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 806–811.
- [12] Y. Liu, Z. Gu, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3924–3930.
- [13] A. Krüger, Y. Liang, G. Jarre, J. Stegk, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2322–2328.
- [14] T. Nakamura, M. Ishihara, T. Ohana, Y. Koga, *Chem. Commun.* **2003**, 900–901.
- [15] V. N. Khabashesku, J. L. Margrave, E. V. Barrera, *Diamond Relat. Mater.* **2005**, *14*, 859–866.
- [16] Y. Hu, O. A. Shenderova, Z. Hu, C. W. Padgett, D. W. Brenner, *Rep. Prog. Phys.* **2006**, *69*, 1847–1895.
- [17] S. Landa, V. Machacek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1933**, *5*, 1–5.
- [18] S. Hála, S. Landa, V. Hanus, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 1060–1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 1045–1046.
- [19] R. A. Alexander, C. E. Knight, D. D. Whitehurst, USA 4952749, **1990**.
- [20] R. A. Alexander, C. E. Knight, D. D. Whitehurst, USA 4952747, **1990**; A. S. Cullick, R. E. Roach, USA 5016712, **1991**; R. D. Partridge, D. D. Whitehurst, USA 5080776, **1992**; A. S. Cullick, USA 5245104, **1993**.
- [21] R. A. Alexander, C. E. Knight, USA 4952748, **1990**; R. A. Alexander, C. E. Knight, D. D. Whitehurst, USA 4982049, **1991**; C. S. H. Chen, S. E. Wentzek, USA 5120899, **1992**; C. S. H. Chen, S. E. Wentzek, WO 9506019, **1995**; C. S. H. Chen, S. E. Wentzek, USA 5414189, **1995**.
- [22] O. L. Chapman, D. D. Whitehurst, USA 5019660, **1991**; D. M. Shen, M. M. Wu, USA 5367097, **1994**; K. J. Del Rossi, S. S. Shih, USA 5043503, **1991**; M. M. Wu, D. M. Shen, C. S. H. Chen, USA 5306851, **1994**; H. Ashjian, M. P. Miller, D. M. Shen, M. M. Wu, USA 5334228, **1994**; C. S. H. Chen, H. S. Chung, R. A. Kremer, S. E. Wentzek, WO 9511873, **1995**; H. Ashjian, D. M. Shen, M. M. Wu, WO 9511472, **1995**; D. M. Shen, USA 5430193, **1995**.
- [23] W. S. Wingert, *Fuel* **1992**, *71*, 37–43.
- [24] R. Lin, Z. A. Wilk, *Fuel* **1995**, *74*, 1512–1521.
- [25] J. E. P. Dahl, J. M. Moldowan, K. E. Peters, G. E. Claypool, M. A. Rooney, G. E. Michael, M. R. Mello, M. L. Kohnen, *Nature* **1999**, *399*, 54–57.
- [26] A. P. Marchand, *Science* **2003**, *299*, 52–53; J. E. P. Dahl, S. Liu, R. M. K. Carlson, *Science* **2003**, *299*, 96–99.
- [27] J. E. P. Dahl, J. M. Moldowan, T. M. Peakman, J. C. 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.* **2003**, *115*, 2086–2090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2040–2044; H. Hopf, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2046–2048; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2000–2002.
- [28] M. Shen, H. F. Schaefer, C. Liang, J.-H. Lii, N. L. Allinger, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 497–505.
- [29] A. Shimoyama, H. Yabuta, *Geochem. J.* **2002**, *36*, 173–189.
- [30] Z. Wei, J. M. Moldowan, A. Paytan, *Org. Geochem.* **2006**, *37*, 891–911; Z. Wei, J. M. Moldowan, J. E. P. Dahl, T. P. Goldstein, D. M. Jarvie, *Org. Geochem.* **2006**, *37*, 1421–1436.
- [31] V. E. Kovyazin, S. Hala, *Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Prazd D* **1973**, *29*, 227–235.
- [32] M. V. Giruts, G. V. Rusinova, G. N. Gordadze, *Petrol. Chem.* **2006**, *46*, 225–236.
- [33] J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, USA 20020188163, **2002**.
- [34] S. Liu, R. M. K. Carlson, J. E. P. Dahl, W. R. Qureshi, WO 2003050066, **2003**; J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, S. Liu, USA 20050019576, **2005**; S. Liu, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, USA 20050074690, **2005**; J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, S. Liu, W. R. Qureshi, W. Bokhari, USA 20060228479, **2006**; J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, S. Liu, W. Bokhari, USA 20050019955, **2005**; J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, S. Liu, WO 2002058139, **2002**; R. M. K. Carlson, J. E. P. Dahl, S. Liu, WO 2004009492, **2004**; S. Liu, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, WO 2002057201, **2002**; S. Liu, R. M. K. Carlson, WO 2004009577, **2004**; S. Liu, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, WO 2004010512, **2004**; J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, WO 2002057202, **2002**; T. Maesen, R. M. K. Carlson, J. E. P. Dahl, S. Liu, H.-K. Timken, W. R. Qureshi, WO 2004009737, **2004**.
- [35] S. F. Sciamanna, S. Liu, A. Mukai, USA 20070037909, **2007**.
- [36] V. Prelog, R. Seiwert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1941**, *74*, 1644–1648; V. Prelog, R. Seiwert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1941**, *74*, 1769–1772.
- [37] P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3292.
- [38] R. C. Fort, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 277–300.
- [39] C. Cupas, P. v. R. Schleyer, D. J. Trecker, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 917–918.
- [40] V. Prelog, *Pure Appl. Chem.* **1963**, *6*, 545–560; M. Hanack, L. R. Subramanian, W. Eymann, *Naturwissenschaften* **1977**, *64*, 397–402.
- [41] I. L. Karle, J. Karle, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 918–920.
- [42] O. Böttger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1937**, *70*, 314–325.
- [43] O. Vogl, B. C. Anderson, D. M. Simons, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 415–418.
- [44] T. M. Gund, V. Z. Williams, Jr., E. Osawa, P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 3877–3880.
- [45] T. M. Gund, W. Thielecke, P. v. R. Schleyer, *Org. Synth.* **1973**, *53*, 30–34; T. M. Gund, E. Osawa, V. Z. Williams, Jr., P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2979–2987.
- [46] G. N. Schrauzer, B. N. Bastian, G. A. Fosselius, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4890–4894; G. N. Schrauzer, R. K. Y. Ho, G. Schlesinger, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 543–545.
- [47] T. Courtney, D. E. Johnston, M. A. McKerver, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 2691–2696.
- [48] D. Faulkner, R. A. Glendinning, D. E. Johnston, M. A. McKerver, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 1671–1674.
- [49] F. Blaney, D. E. Johnston, M. A. McKerver, J. J. Rooney, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 99–100.
- [50] T. M. Gund, P. v. R. Schleyer, P. H. Gund, W. T. Wipke, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 743–751.
- [51] K. S. Kulazhanov, T. O. Omarkulov, M. S. Suleimenova, *Eurasian Chem.-Technol. J.* **2002**, *4*, 277–284.
- [52] O. Farooq, S. M. F. Farnia, M. Stephenson, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2840–2843.
- [53] G. A. Olah, A. Wu, O. Farooq, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1450–1451.
- [54] F. Turecek, V. Hanus, P. Sedmera, H. Antropiusova, K. Mach, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1981**, *46*, 1474–1485.
- [55] H. Antropiusova, V. Hanus, K. Mach, F. Turecek, *Czech. CS212821*, **1983**.
- [56] R. I. Khusnutdinov, V. A. Dokichev, D. K. Galeev, N. F. Aslyguzhina, S. Z. Sultanov, U. M. Dzhemilev, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1988**, 2152–2155.

- [57] M. Nakazaki, K. Naemura, H. Chikamatsu, M. Iwasaki, M. Hashimoto, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2300–2306.
- [58] D. Farcasiu, H. Bohm, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 96–102.
- [59] V. V. Takhistov, K. D. Khamad, O. S. Sokolova, *Zh. Prikl. Khim.* **1992**, *65*, 2617–2618.
- [60] P. Grubmüller, P. v. R. Schleyer, M. A. McKervery, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 181–184; P. Grubmüller, W. F. Maier, P. v. R. Schleyer, M. A. McKervery, J. J. Rooney, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1989–2006.
- [61] H. Fujimoto, Y. Kitagawa, H. Hao, K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 52–56.
- [62] V. Z. Williams, Jr., P. v. R. Schleyer, G. J. Gleicher, L. B. Rodewald, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3862–3863; H. L. Carrell, J. Donohue, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 3503–3504.
- [63] W. Burns, M. A. McKervery, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 965–966.
- [64] R. Hamilton, M. A. McKervery, J. J. Rooney, J. F. Malone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 1027–1028.
- [65] F. S. Hollowood, M. A. McKervery, R. Hamilton, J. J. Rooney, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4954–4958.
- [66] Z. Kafka, L. Vodicka, V. Galik, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1982**, *47*, 286–289; Z. Kafka, L. Vodicka, *Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praze D* **1985**, *51*, 247–255; Z. Kafka, *Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praze D* **1991**, *59*, 79–90.
- [67] Z. Kafka, L. Vodicka, *Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praze D* **1984**, *49*, 125–137; Z. Kafka, M. Nahunek, *Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praze D* **1986**, *55*, 71–99.
- [68] Z. Kafka, L. Vodicka, *Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praze D* **1986**, *54*, 65–74.
- [69] N. Tanaka, T. Kan, T. Iizuka, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1983**, *23*, 177–182.
- [70] P. v. R. Schleyer, E. Osawa, M. G. B. Drew, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5034–5036.
- [71] E. Osawa, A. Furusaki, N. Hashiba, T. Matsumoto, V. Singh, Y. Tahara, E. Wiskott, M. Farcasiu, T. Iizuka, N. Tanaka, T. Kan, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2985–2995.
- [72] W. Burns, M. A. McKervery, T. R. B. Mitchell, J. J. Rooney, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 906–911; W. Burns, T. R. B. Mitchell, M. A. McKervery, J. J. Rooney, G. Ferguson, P. Roberts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 893–895.
- [73] P. J. Roberts, G. Ferguson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 2335–2337.
- [74] M. A. McKervery, *Chem. Soc. Rev.* **1974**, *3*, 479–512; M. A. McKervery, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 971–992; P. A. Verbrugge, *Chemie en Techniek* **1973**, *28*, 347–348.
- [75] P. Badziag, W. S. Verwoerd, W. P. Ellis, N. R. Greiner, *Nature* **1990**, *343*, 244–245.
- [76] T. M. Willey, C. Bostedt, T. van Buuren, J. E. P. Dahl, S. Liu, R. M. K. Carlson, R. W. Meulenberg, E. J. Nelson, L. J. Terminello, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 205432; G. C. McIntosh, M. Yoon, S. Berber, D. Tomanek, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 045401; T. M. Willey, C. Bostedt, T. van Buuren, J. E. P. Dahl, S. Liu, R. M. K. Carlson, L. J. Terminello, T. Möller, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 113401; A. J. Lu, B. C. Pan, J. G. Han, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 035447.
- [77] N. D. Drummond, A. J. Williamson, R. J. Needs, G. Galli, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 096801.
- [78] W. L. Yang, J. D. Fabbri, T. M. Willey, J. R. I. Lee, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, B. A. Tkachenko, N. A. Fokina, W. Meevasana, N. Mannella, K. Tanaka, X. J. Zhou, T. van Buuren, M. A. Kelly, Z. Hussain, N. A. Melosh, Z.-X. Shen, *Science* **2007**, *316*, 1460–1462.
- [79] V. V. Sevost'yanova, M. M. Krayushkin, A. G. Yurchenko, *Russ. Chem. Rev.* **1970**, *39*, 817–833; Z. Weidenhoffer, S. Hala, *Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praze D* **1971**, *22*, 5–84; E. I. Bagrii, A. T. Saginaev, *Russ. Chem. Rev.* **1983**, *52*, 881–896; M. G. A. Shvekhgeimer, *Russ. Chem. Rev.* **1996**, *65*, 555–598; I. K. Moiseev, N. V. Makarova, M. N. Zemtsova, *Russ. Chem. Rev.* **1999**, *68*, 1001–1020; Z. Gao, Y. Wang, X.-M. Su, Y.-Y. Wang, *Guangzhou Huaxue* **2004**, *29*, 59–64.
- [80] P. R. Schreiner, A. A. Fokin, O. Lauenstein, Y. Okamoto, T. Wakita, C. Rinderspacher, G. H. Robinson, J. K. Vohs, C. F. Campana, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13348–13349.
- [81] P. R. Schreiner, O. Lauenstein, E. D. Butova, A. A. Fokin, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2956–2958; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2786–2788; A. A. Fokin, P. R. Schreiner, P. A. Gunchenko, S. A. Peleshanko, T. E. Shubina, S. D. Isaev, P. V. Tarasenko, N. I. Kulik, H.-M. Schiebel, A. G. Yurchenko, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7317–7326; P. R. Schreiner, O. Lauenstein, E. D. Butova, P. A. Gunchenko, I. V. Kolomitsin, A. Wittkopp, G. Feder, A. A. Fokin, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4996–5003; A. A. Fokin, T. E. Shubina, P. A. Gunchenko, S. D. Isaev, A. G. Yurchenko, P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10718–10727; A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1551–1593.
- [82] T. M. Gund, M. Nomura, V. Z. Williams Jr., P. v. R. Schleyer, C. Hoogzand, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 4875–4878.
- [83] J. Janku, J. Burkhard, *Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praze D* **1991**, *59*, 37–72.
- [84] A. Horská, J. Podehradska, L. Vodicka, M. Hajek, P. Trska, *Magn. Reson. Chem.* **1988**, *26*, 33–36.
- [85] T. M. Gund, P. v. R. Schleyer, C. Hoogzand, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 1583–1586; T. M. Gund, P. v. R. Schleyer, G. D. Unruh, G. J. Gleicher, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2995–3003.
- [86] T. M. Gund, M. Nomura, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2987–2994.
- [87] L. Vodicka, J. Janku, J. Burkhard, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1983**, *48*, 1162–1172.
- [88] J. Burkhard, J. Janku, L. Vodicka, *Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praze D* **1983**, *47*, 73–99.
- [89] J. Burkhard, J. Janku, L. Vodicka, *Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praze D* **1984**, *50*, 231–243.
- [90] M. C. Davis, D. A. Nissan, *Synth. Commun.* **2006**, *36*, 2113–2119.
- [91] A. A. Fokin, B. A. Tkachenko, P. A. Gunchenko, D. V. Gusev, P. R. Schreiner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7091–7101.
- [92] V. V. Krishnamurthy, J. G. Shih, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1161–1164.
- [93] A. A. Malik, T. G. Archibald, K. Baum, M. R. Unroe, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5266–5268.
- [94] J.-J. Wang, Y.-T. Chern, M.-A. Chung, *J. Polym. Sci. Part A* **1996**, *34*, 3345–3354.
- [95] H. Duddeck, F. S. Hollowood, A. Karim, M. A. McKervery, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1979**, 360–365.
- [96] R. I. Khusnutdinov, N. A. Shchadnava, U. M. Dzhemilev, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1991**, 2896–2898.
- [97] M. C. Davis, S. Liu, *Synth. Commun.* **2006**, *36*, 3509–3514.
- [98] T. G. Archibald, A. A. Malik, K. Baum, *USA* 5166313, **1992**.
- [99] J. Burkhard, J. Janku, L. Vodicka, *Czech. CS254726*, **1988**.
- [100] N. A. Fokina, B. A. Tkachenko, A. Merz, M. Serafin, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, P. R. Schreiner, A. A. Fokin, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4738–4745.
- [101] J. Janku, J. Burkhard, L. Vodicka, *Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praze D* **1984**, *49*, 25–38.
- [102] I. Tabushi, S. Kojo, P. v. R. Schleyer, T. M. Gund, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 591.
- [103] F. Blaney, D. E. Johnston, M. A. McKervery, E. R. H. Jones, J. Pragnell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 297–298; L. Vodicka, S. D. Isaev, J. Burkhard, J. Janku, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1984**, *49*, 1900–1906; H. Lipavská, L. Vodicka, J. Burda, J. Triska, V. Krumphanzl, Z. Vanek, M. Podojil, *Biotechnol. Lett.* **1982**, *4*, 563–566; J. Janku, J. Burkhard, L. Vodicka, *Z. Chem.* **1981**, *21*, 325–326.

- [104] T. Maehara, M. Yamaguchi, WO 2006001398, **2006**; T. Maehara, WO 2007069656, **2007**.
- [105] S. R. Jones, J. M. Mellor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1976**, 2576–2581.
- [106] B. P. Leddy, M. A. McKerver, P. McSweeney, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 2261–2264.
- [107] R. Neumann, A. M. Khenkin, M. Dahan, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1740–1742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1587–1589.
- [108] G. A. Olah, T. D. Ernst, C. B. Rao, G. K. S. Prakash, *New J. Chem.* **1989**, 13, 791–793.
- [109] C.-Y. Yu, Q. Li, L.-B. Wang, H.-W. Ma, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2006**, 62, O2369–O2370.
- [110] D. E. Johnston, M. A. McKerver, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 29–30.
- [111] M. A. McKerver, D. E. Johnston, J. J. Rooney, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 13, 1547–1550.
- [112] I. K. Moiseev, P. G. Belyaev, N. V. Barabanov, O. P. Bardyug, E. H. Vishnevskii, N. I. Novatskaya, E. L. Golod, B. V. Gidasov, *Zh. Org. Khim.* **1975**, 11, 214–215.
- [113] P. R. Schreiner, A. A. Fokin, DE 102005058357, **2005**.
- [114] G. A. Olah, J. G. Shih, B. P. Singh, B. G. B. Gupta, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3356–3358; G. A. Olah, J. G. Shih, V. V. Krishnamurthy, B. P. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4492–4500; V. V. Krishnamurthy, J. G. Shih, B. P. Singh, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1354–1357; J. L. Adcock, H. Luo, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2162–2163; H.-C. Wei, S. Corbelin, R. J. Lagow, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1643–1644; G. A. Olah, J. G. Shih, B. P. Singh, B. G. B. Gupta, *Synthesis* **1983**, 713–715.
- [115] A. R. Bajguzina, N. A. Shchadneva, N. E. Dodonova, R. I. Khusnutdinov, U. M. Dzhemilev, Russ. RU2185364, **2002**; J. Janku, J. Burkhard, L. Vodicka, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1987**, 52, 2028–2034; J.-E. Dubois, K. Lebbar, C. Lion, J.-Y. Dugast, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1985**, 905–910; R. I. Khusnutdinov, N. A. Shchadneva, A. R. Bajguzina, Y. Y. Lavrent'eva, R. Y. Burangulova, U. M. Dzhemilev, *Neftekhimiya* **2004**, 44, 148–155; J. Janku, J. Burkhard, L. Vodicka, *Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praxe D* **1989**, 57, 37–52; U. M. Dzhemilev, R. I. Khusnutdinov, N. A. Shchadneva, A. I. Malikov, Russ. RU2125552, **1999**.
- [116] G. P. Sollott, E. E. Gilbert, USA 4535193, **1985**.
- [117] R. Hamilton, D. E. Johnston, M. A. McKerver, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1209–1210.
- [118] E. Osawa, Z. Majerski, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 205–207; G. Molle, J. E. Dubois, P. Bauer, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 2428–2433.
- [119] S. Hala, J. Novak, S. Landa, *Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praxe D* **1969**, 19, 19–37.
- [120] F. Vincent, R. Tardivel, P. Mison, P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron* **1977**, 33, 325–330.
- [121] Y.-T. Chern, J.-J. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5805–5806.
- [122] Y.-T. Chern, C.-M. Huang, *Polymer* **1998**, 39, 6643–6648.
- [123] P. A. Cahill, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 5417–5420.
- [124] H. Schwertfeger, P. R. Schreiner, A. A. Fokin, **2007**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [125] Y.-T. Chern, W.-L. Wang, *Macromolecules* **1995**, 28, 5554–5560; Y.-T. Chern, W.-L. Wang, *J. Polym. Sci. Part A* **1996**, 34, 1501–1509.
- [126] M. Hájek, L. Vodicka, P. Trska, V. Sklenar, *Magn. Reson. Chem.* **1985**, 23, 57–59; J. L. Marshall, E. D. Canada, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 3123–3125.
- [127] Y.-T. Chern, C.-M. Huang, *Polymer* **1998**, 39, 2325–2329; Y.-T. Chern, *Macromolecules* **1995**, 28, 5561–5566.
- [128] L. Vodicka, J. Burkhard, J. Janku, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1986**, 51, 1086–1093; J. Janku, J. Burkhard, L. Vodicka, *Czech. CS246816*, **1988**; J. Burkhard, J. Janku, L. Vodicka, *Czech. CS240246*, **1987**; J. Burkhard, J. Janku, P. Zachar, L. Vodicka, *Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praxe D* **1986**, 55, 5–18.
- [129] J. Burkhard, J. Janku, P. Zachar, L. Vodicka, *Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praxe D* **1989**, 57, 5–16; L. Vodicka, J. Burkhard, J. Janku, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1986**, 51, 867–871.
- [130] S. D. Karlen, R. Ortiz, O. L. Chapman, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6554–6555.
- [131] K. Baum, T. G. Archibald, A. A. Malik, USA 5017734, **1991**.
- [132] Y.-T. Chern, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 3217–3227; Y.-T. Chern, H.-C. Shiue, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 210–216; Y.-T. Chern, C.-M. Huang, S.-C. Huang, *Polymer* **1998**, 39, 2929–2934; Y.-T. Chern, *Macromolecules* **1998**, 31, 1898–1905; Y.-T. Chern, *Macromolecules* **1998**, 31, 5837–5844; Y.-T. Chern, H.-C. Shiue, *Macromolecules* **1997**, 30, 5766–5772; Y.-T. Chern, W.-H. Chung, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 1171–1183; Y.-T. Chern, *J. Polym. Sci. Part A* **1996**, 34, 133–139; Y.-T. Chern, *J. Polym. Sci. Part A* **1996**, 34, 125–131; Y.-T. Chern, H.-C. Shiue, S.-C. Kao, *J. Polym. Sci. Part A* **1998**, 36, 785–792; Y.-T. Chern, W.-L. Wang, *J. Polym. Sci. Part A* **1998**, 36, 1257–1263; Y.-T. Chern, W.-L. Wang, *Polymer* **1998**, 39, 5501–5506; Y.-T. Chern, W.-L. Wang, *J. Polym. Sci. Part A* **1998**, 36, 2185–2192.
- [133] J.-J. Wang, Y.-T. Chern, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **1996**, 7, 905–915.
- [134] T. D. Dang, M. J. Dalton, N. Venkatasubramanian, J. A. Johnson, C. A. Cerbus, W. A. Feld, *J. Polym. Sci. Part A* **2004**, 42, 6134–6142.
- [135] M. A. Meador, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, 28, 599–630.
- [136] B. A. Tkachenko, N. A. Fokina, L. V. Chernish, J. E. P. Dahl, S. Liu, R. M. K. Carlson, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Org. Lett.* **2006**, 8, 1767–1770.
- [137] F. S. Hollowood, A. Karim, M. A. McKerver, P. McSweeney, H. Duddeck, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 306–308.
- [138] L. Vodicka, Z. Kafka, *Czech. CS214485*, **1984**.
- [139] Z. Kafka, L. Vodicka, M. Hajek, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1984**, 318, 354–355; Z. Kafka, L. Vodicka, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1986**, 51, 2798–2801; Z. Kafka, L. Vodicka, M. Hajek, *Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praxe D* **1984**, 50, 245–250; Z. Kafka, L. Vodicka, M. Hajek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1983**, 48, 1074–1076.
- [140] T. E. Jenkins, *J. Phys. C* **1978**, 11, L935–L937.
- [141] T. E. Jenkins, P. O'Brien, *Phys. Status Solidi A* **1981**, 67, K161–K162.
- [142] R. Cernik, E. H. M. Evans, R. Hine, J. P. G. Richards, *Solid State Commun.* **1978**, 27, 1017–1019.
- [143] Y.-F. Chang, Y.-L. Zhao, M. Zhao, P.-J. Liu, R.-S. Wang, *Huaxue Xuebao* **2004**, 62, 1867–1870.
- [144] T. E. Jenkins, J. Lewis, *Spectrochim. Acta Part A* **1980**, 36, 259–264.
- [145] J. T. Edward, P. G. Farrel, F. Shahidi, *Can. J. Chem.* **1979**, 57, 2892–2894.
- [146] M.-L. Dheu, D. Gagnaire, H. Duddeck, F. S. Hollowood, M. A. McKerver, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1979**, 357–359.
- [147] P. R. Schreiner, N. A. Fokina, B. A. Tkachenko, H. Hausmann, M. Serafin, J. E. P. Dahl, S. Liu, R. M. K. Carlson, A. A. Fokin, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 6709–6720.
- [148] A. A. Fokin, P. R. Schreiner, N. A. Fokina, B. A. Tkachenko, H. Hausmann, M. Serafin, J. E. P. Dahl, S. Liu, R. M. K. Carlson, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 8532–8540.
- [149] S. L. Richardson, T. Baruah, M. J. Mehl, M. R. Pederson, *Diamond Relat. Mater.* **2006**, 15, 707–710.
- [150] J. Oomens, N. Polfer, O. Pirali, Y. Ueno, R. Maboudian, P. W. May, J. Filik, J. E. P. Dahl, S. Liu, R. M. K. Carlson, *J. Mol. Spectrosc.* **2006**, 238, 158–167.
- [151] J. Filik, J. N. Harvey, N. L. Allan, P. W. May, J. E. P. Dahl, S. Liu, R. M. K. Carlson, *Spectrochim. Acta Part A* **2006**, 64, 681–692.

- [152] G. Ramachandran, S. Manogaran, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2006**, 766, 125–135.
- [153] H. G. M. Hill, A. P. Jones, L. B. d'Hendecourt, *Astron. Astrophys.* **1998**, 336, L41–L44; T. L. Daulton, D. D. Eisenhour, T. J. Bernatowicz, R. S. Lewis, P. R. Buseck, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, 60, 4853–4872; T. J. Bernatowicz, P. C. Gibbons, R. S. Lewis, *Astrophys. J.* **1990**, 359, 246–255; R. S. Lewis, T. Ming, J. F. Wacker, E. Anders, E. Steel, *Nature* **1987**, 326, 160–162; Z. R. Dai, J. P. Bradley, D. J. Joswiak, D. E. Brownlee, H. G. M. Hill, M. J. Genge, *Nature* **2002**, 418, 157–159.
- [154] T. Aczel, M. L. Gorbaty, P. S. Maa, R. H. Schlosberg, *Fuel* **1979**, 58, 228–230.
- [155] J. Chen, J. Fu, G. Sheng, D. Liu, J. Zhang, *Org. Geochem.* **1996**, 25, 179–190.
- [156] L. K. Schulz, A. Wilhelms, E. Rein, A. Steen, *Org. Geochem.* **2001**, 32, 365–375; K. Grice, R. Alexander, R. I. Kagi, *Org. Geochem.* **2000**, 31, 67–73; J. J. Brocks, R. Buick, G. A. Logan, R. E. Summons, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, 67, 4289–4319; J. J. Brocks, R. Buick, R. E. Summons, G. A. Logan, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, 67, 4321–4335; P. Howard, W. Meylan, D. Aronson, W. Stiteler, J. Tunkel, M. Comber, T. F. Parkerton, *Environ. Toxicol. Chem.* **2005**, 24, 1847–1860; S. Zhang, H. Huang, Z. Xiao, D. Liang, *Org. Geochem.* **2005**, 36, 1215–1225; Z. Wei, J. M. Moldowan, S. Zhang, R. Hill, D. M. Jarvie, H. Wang, F. Song, F. Fago, *Org. Geochem.* **2007**, 38, 227–249.
- [157] M. Schoell, R. M. K. Carlson, *Nature* **1999**, 399, 15–16.
- [158] S. A. Stout, G. S. Douglas, *Environ. Forensics* **2004**, 5, 225–235; C. Yang, Z. D. Wang, B. P. Hollebone, X. Peng, M. Fingas, M. Landriault, *Environ. Forensics* **2006**, 7, 377–390.
- [159] Z. Wang, C. Yang, B. Hollebone, M. Fingas, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 5636–5646.
- [160] Z. Wei, J. M. Moldowan, D. M. Jarvie, R. Hill, *Geology* **2006**, 34, 1013–1016.
- [161] A. A. Spasov, T. V. Khamidova, L. I. Bugaeva, I. S. Morozov, *Pharm. Chem. J.* **2000**, 34, 1–7.
- [162] W. E. Heyd, L. T. Bell, J. R. Heystek, P. E. Schurr, C. E. Day, *J. Med. Chem.* **1982**, 25, 1101–1103.
- [163] D. Lednicer, BRD DT2619792, **1976**; D. Lednicer, USA 4200588, **1980**.
- [164] C. S. H. Chen, D.-M. Shen, S. E. Wentzek, WO 9428885, **1994**; C. S. H. Chen, D.-M. Shen, USA 5576355, **1996**.
- [165] S. Liu, F. W. Lam, S. F. Sciamanna, R. M. K. Carlson, J. E. P. Dahl, WO 2006122054, **2006**.
- [166] L. Borek-Dohalska, P. Hodek, M. Stiborova, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2000**, 65, 122–132; P. Hodek, L. Borek-Dohalska, B. Sopko, M. Sulc, S. Smrcek, J. Hudecek, J. Janku, M. Stiborova, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* **2005**, 20, 25–33; P. Hodek, P. Janscak, P. Anzenbacher, J. Burkhard, J. Janku, L. Vodicka, *Xenobiotica* **1988**, 18, 1109–1118; P. Hodek, J. Burkhard, J. Janku, *Gen. Physiol. Biophys.* **1995**, 14, 225–239; P. Hodek, B. Sopko, L. Antonovic, M. Sulc, P. Novak, H. W. Strobel, *Gen. Physiol. Biophys.* **2004**, 23, 467–488.
- [167] J.-J. Wang, Y.-F. Chang, Y.-T. Chern, C.-W. Chi, *Br. J. Cancer* **2003**, 89, 1995–2003; J.-J. Wang, K.-T. Huang, Y.-T. Chern, *Anti-Cancer Drugs* **2004**, 15, 277–286; Y.-F. Chang, C.-W. Chi, Y.-T. Chern, J.-J. Wang, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2005**, 202, 1–12.
- [168] P. R. Schreiner, N. A. Fokina, **2006**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [169] A. Ghosh, S. F. Sciamanna, J. E. P. Dahl, S. Liu, R. M. K. Carlson, D. A. Schiraldi, *J. Polym. Sci. Part B* **2007**, 45, 1077–1089.
- [170] A. Nitzan, M. A. Ratner, *Science* **2003**, 300, 1384–1389.
- [171] A. Schnurpfeil, M. Albrecht, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, 117, 29–39.
- [172] A. A. Fokin, E. D. Butova, L. V. Chernish, N. A. Fokina, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, P. R. Schreiner, *Org. Lett.* **2007**, 9, 2541–2544.
- [173] J. M. Buriak, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1271–1308.