

KDE ROSTE ADAMANTAN

ROBERT VÍCHA a MILAN POTÁČEK

Katedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta
Masarykovy Univerzity v Brně
Kotlářská 2, 611 37 Brno
rvicha@chemi.muni.cz, potacek@chemi.muni.cz

Došlo 20.6.02, přepracováno 5.5.03, přijato 27.5.03.

Klíčová slova: adamantan, výskyt, přírodní zdroje, příprava, výroba

Obsah

1. Úvod
2. Ropa
3. Klasické postupy
4. Přesmyky
5. Současná živá příroda
6. Závěr

1. Úvod

Sloučeniny odvozené od adamantanu pronikly, od doby objevení tohoto uhlovodíku počátkem třicátých let minulého století, do nejrozličnějších oblastí chemických věd. Sloužily při zkoumání procesů probíhajících při tvorbě ropy, při studiu iontových i radikálových přesmyků, solvolytických reakcí atd. Díky svým specifickým vlastnostem našly v současné době uplatnění zejména ve farmacii a v elektrotechnickém průmyslu.

Protože jednou z postav, které stály v počátcích této zajímavé kapitoly organické chemie, byl prof. Stanislav Landa z Ústavu technologie paliv a svítiv a technologie vody (jako první prezentoval izolaci adamantanu z hodonínské ropy na XII. sjezdu průmyslové chemie roku 1932 v Praze), rádi bychom toto ohlédnutí věnovali právě jemu.

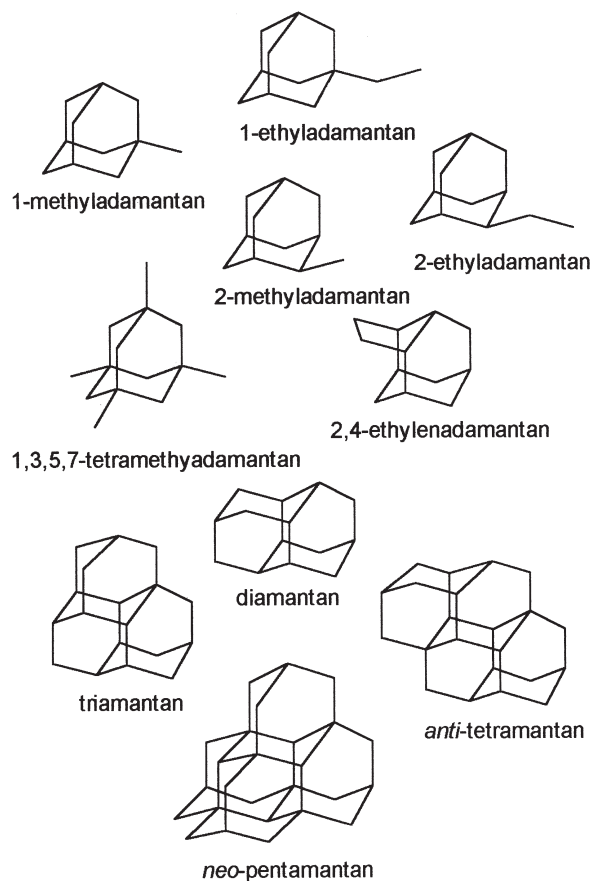
Následující odstavce shrnují dosavadní znalosti a informace o zdrojích uhlovodíků s adamantanovým skeletem, a to jak přírodních (ropa a současná živá příroda), tak umělých (laboratorní i průmyslová syntéza). V této souvislosti budou zmíněny všechny známé, významné reakce a procesy vedoucí k látkám s adamantanovým skeletem.

2. Ropa

Jak již bylo zmíněno, adamantan se poprvé podařilo izolovat z hodonínské ropy¹. Jak už to bývá, nešlo v počátcích o cílený proces, ale o komplikaci při frakční destilaci ropy, kdy v předloze kondenzovala pevná látka o velmi vysokém

bodů tání. Poté co byla identifikována jako adamantan, byl tento uhlovodík separován z ropných podílů, zpočátku opakovanou frakční destilací ropného podílu destilujícího s vodní parou, později extrakční krystalizací s thiomocovinou². Jakkoliv byly tyto metody elegantní, nikdy neposkytovaly příliš významná množství adamantanu, neboť jeho koncentrace v hodonínské ropě dosahuje pouze 0,02-0,03 %. Na dokreslení, pro získání 200 g adamantanu bylo nutné zpracovat 66 kg ropné frakce vydestilované s vodní parou. Je tedy snadno pochopitelné, že izolace z ropy sloužila jako zdroj adamantanu jen do objevu efektivních cílených syntetických metod.

V ropě byla detekována celá řada dalších látek obsahujících ve své struktuře adamantanový skelet. Hojně jsou zastoupeny methyl- a ethyladamantany nesoucí až čtyři alkyly³. Mezi další zajímavé struktury izolované z ropy bezesporu patří diamantan a 2,8-ethylenadamantan⁴. Z vyšších homologů adamantanu byly v kondenzátu, získaném při jímání zemního plynu z velmi hlubokých vrtů (~ 6800 m) na amerických nalezištích v Mexickém zálivu, identifikovány dokonce triamantan, *anti*-tetramantan, *neo*-pentamantan a jeden blíže neučený isomer hexamantanu^{3,5} (obrázek 1) (názvosloví polymantanů,



Obr. 1. Některé z derivátů adamantanu, jejichž přítomnost v ropě je prokázána

cit.⁶⁾. Množství zmíněných uhlovodíků jsou však velmi malá a směsi natolik komplikované, že separace jednotlivých složek je až na výjimky prakticky nemožná.

Velmi zajímavá otázka, jak se adamantan a jeho deriváty v ropě ocitly, zůstává navzdory dlouhé době uplynulé od prvotního objevu stále nezodpovězena. Je možné a pravděpodobné, že ke vzniku adamantanových struktur došlo během dlouhého geotermálního procesu formování ropy. Za podmínek, které při tomto ději mohly panovat – teplota až 230 °C a tlak větší než 69 MPa – docházelo k přeměně původního organického materiálu na soubor rozvětvených uhlovodíků a dále na adamantan (schéma 1). Tyto reakce by

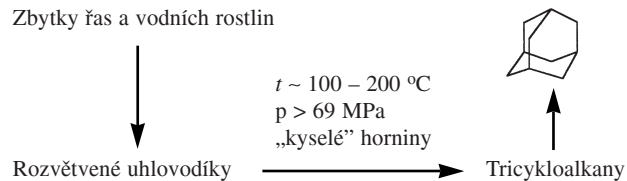


Schéma 1

mohly být katalyzovány horninami, které mají charakter Lewisových kyselin, např. hlinitokřemičitany a křemičitany. V této souvislosti Landa⁷ prokázal, že zbytek po separaci adamantanu poskytuje reakci s chloridem hlinitým další podíl adamantanu.

Protože organický materiál neobsahuje žádné vhodné polycyklické uhlovodíky, které by sledem přesmyků poskytovat vyšší polymantany, musí existovat jiná cesta vedoucí k těmto uhlovodíkům, vyskytujícím se v ropě. Takovou možností by mohla být přírodní obdoba syntetické metody, kterou Burns jako první připravil *anti*-tetramantan⁸. Základní skelet adamantanu či diamantanu je alkylován za katalýzy jílovými horninami a takto získaný uhlovodík přesmykuje na vyšší homolog adamantanu (schéma 2).

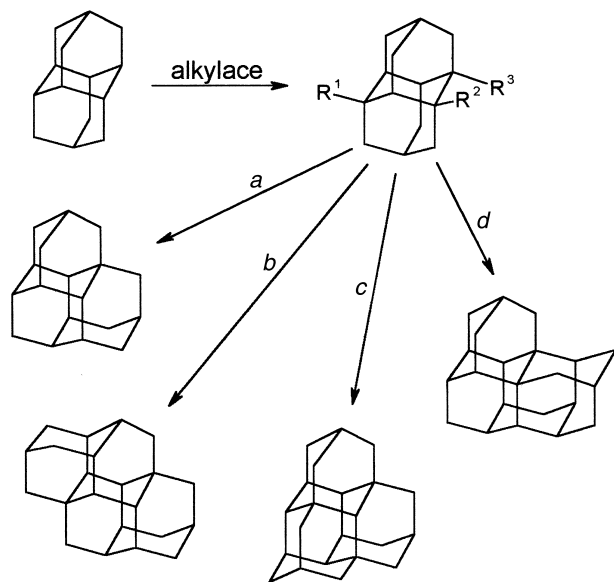


Schéma 2. a – $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{C}_4\text{H}_x$; b – $R^2 = \text{H}$, $R^3 = R^1 = \text{C}_4\text{H}_x$; c – $R^3 = \text{H}$, $R^1 = R^2 = \text{C}_4\text{H}_x$; d – $R^1 = \text{H}$, $R^2 = R^3 = \text{C}_4\text{H}_x$

Jinou zcela odlišnou možnost navrhli na základě svých experimentů Uskov a spol.⁹, kteří podrobili komerční α -lecithin střídavě UV-indukované polymerizaci a oxidaci vzdušným kyslíkem za vzniku produktů, jejichž přeměnu na adamantan znázorňuje schéma 3. Zpracování výsledné

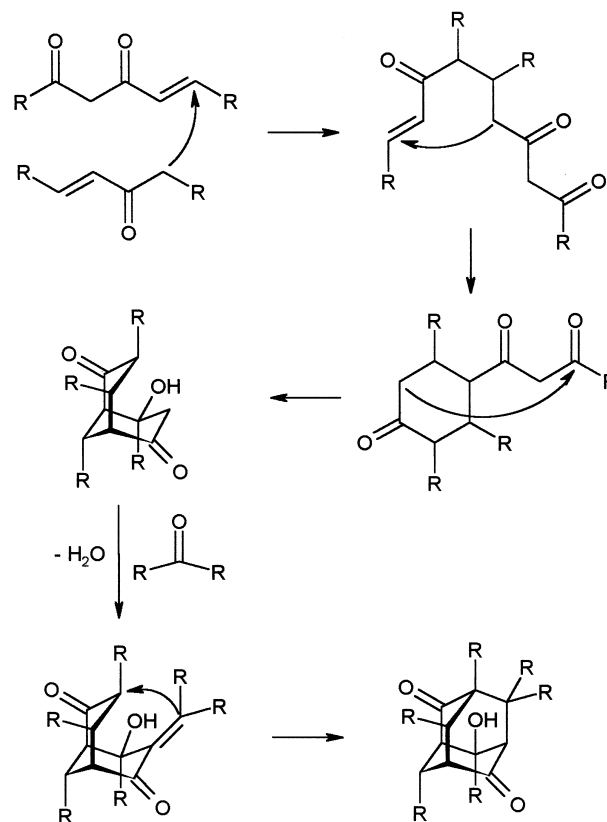


Schéma 3

směsi metodou GC-MS ukázalo mezi osmdesáti látkami přítomnost čtyř derivátů adamantanu.

Vzhledem k tomu, že se lipidy vyskytují v živých organizmech ve velkém množství, je tato jejich prokázaná „aerobní“ transformace na adamantan principiálně odlišnou alternativou k dříve již zmíněné možnosti. Takto však nevzniká samotný adamantan, alespoň se to zatím nepodařilo prokázat, zato vznikají neobvyklé adamantany substituované až osmiuhlíkovými postranními řetězci. Nicméně následné hydrotermální degradační procesy zahrnující redukce a dealkylace mohou vést k adamantanu. Navíc je prokázán výskyt adamantanu i v ropě, která vznikala na bazickém uhličitanovém podloží¹⁰, takže zde nemohlo docházet k obvyklým přesmykům vyžadujícím pro svůj průběh Lewisovy kyseliny.

Je zajímavé, že adamantany substituované uhlovodíkovými zbytky delšími než ethyl se v ropě nevyskytují, alespoň ne v detekovatelných množstvích. To však nesouhlasí s předpokladem nutné přítomnosti C4-zbytků pro tvorbu vyšších polymantanů. Právě tyto adamantany substituované až oktylem však byly detekovány Uskovem⁹, který vychá-

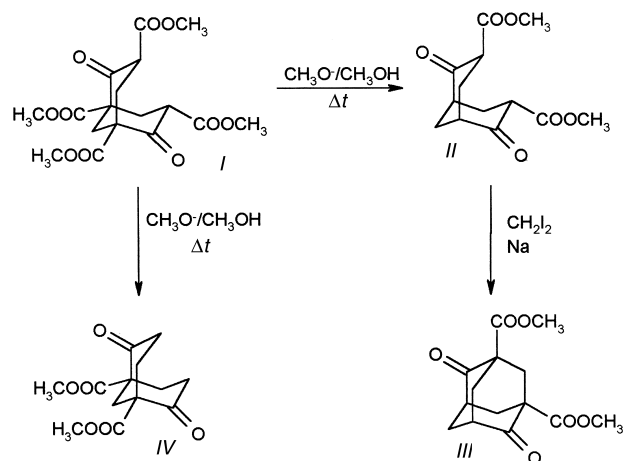


Schéma 4

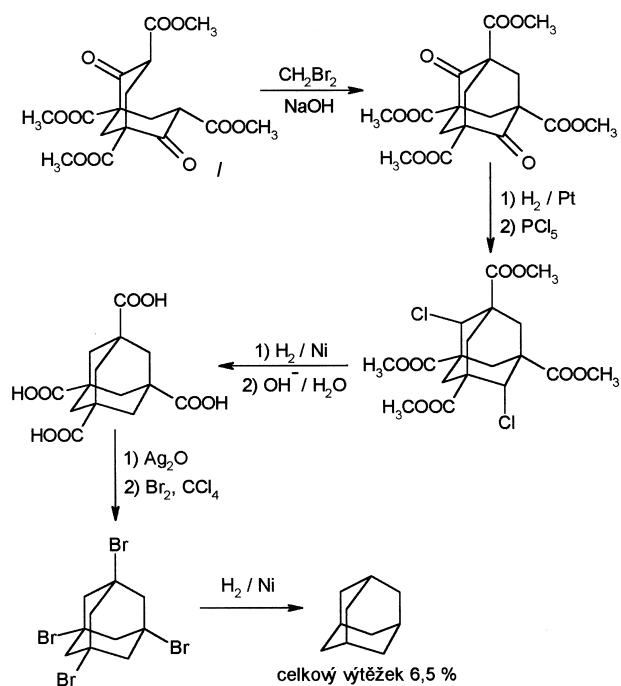


Schéma 5

zel z lipidů. Takže, jakým způsobem se adamantan do ropy dostal?

3. Klasické syntetické postupy

První neúspěšný pokus o syntézu derivátů adamantanu¹¹ učinil Meerwein již v roce 1922, tedy ještě před Landovým objevem. Výchozí látkou, stejně jako při některých pozdějších úspěšných pokusech, byl tzv. Meerweinův ester I, získaný reakcí formaldehydu s dimethyl-malonátem. První syntéza, znázorněná na schématu 4, nevedla k očekávanému derivátu adamantanu III pravděpodobně proto, že v prvním stupni nevzní-

kal derivát II, ale produktem byl spíše IV, který zjevně nemohl reagovat očekávaným způsobem s diiodmethanem.

První úspěšnou syntézu adamantanového skeletu pak publikoval Böttger v roce 1937, kdy vyšel přímo z Meerweinova esteru a reakcí s dibrommethanem v alkalickém prostředí získal očekávaný substituovaný adamantan¹², jak ukazuje první reakce schématu 5.

Nesubstituovaný adamantan byl posléze připraven Prelogem a Seiwertem¹³. Za podmínek i) ve schématu 6, získali 0,3 % výtěžku adamantanu. Ani jiné metody převedení adamantan-1,3-dikarboxylové kyseliny na adamantan ii) a iii) nepřinesly výrazné zvýšení výtěžku. Z klasických metod je pak z hlediska výtěžku adamantanu nejvýhodnější způsob zobrazený ve schématu 5 (cit.¹⁴). Meerweinův ester byl již zmiňovanou reakcí s dibrommethanem převeden na derivát adamantanu. Hydrogenace a následné působení chloridu fosforečného vedlo k přeměně dioxoderivátu na dichlorderivát, který poskytl po reakci s vodíkem a alkalické hydrolyze adamantan-1,3,5,7-tetrakarboxylovou kyselinu. Analogický tetrabromadamantan získaný po reakci s oxidem stříbrným a bromem byl v konečném stupni převeden na adamantan opět reakcí s vodíkem. Ovšem ani zde nebyl výtěžek adamantanu o mnoho vyšší – pouhých 6,5 %. Z uvedených údajů

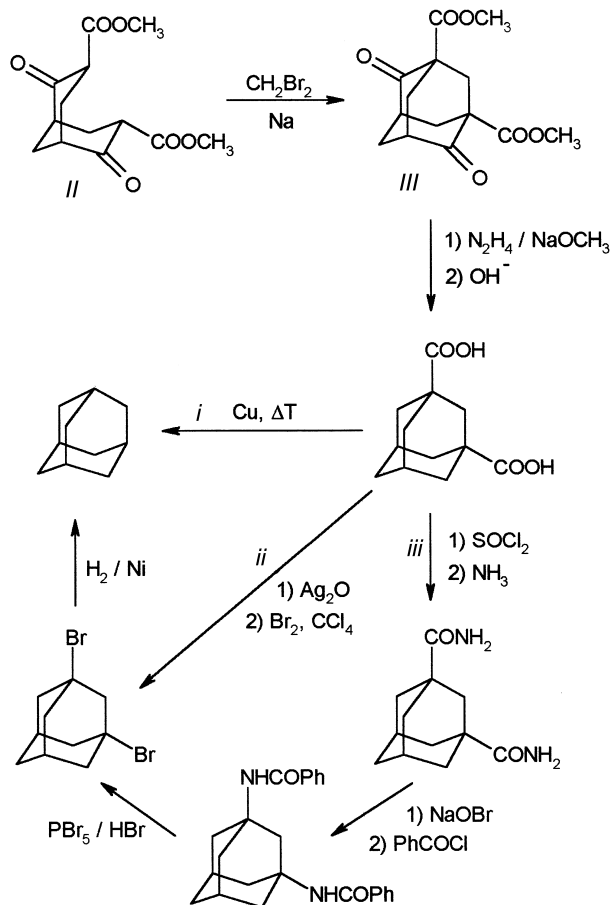


Schéma 6. Celkové výtěžky; i) 0,3 %, ii) 1,5 %, iii) 3,1 %

je zřejmá nevhodnost uvedených metod pro běžnou laboratorní syntézu adamantanu, natož pro průmyslovou produkci. Jejich význam však spočíval především v tom, že poskytly autentický vzorek adamantanu pro srovnání a definitivní identifikaci adamantanu izolovaného z ropy.

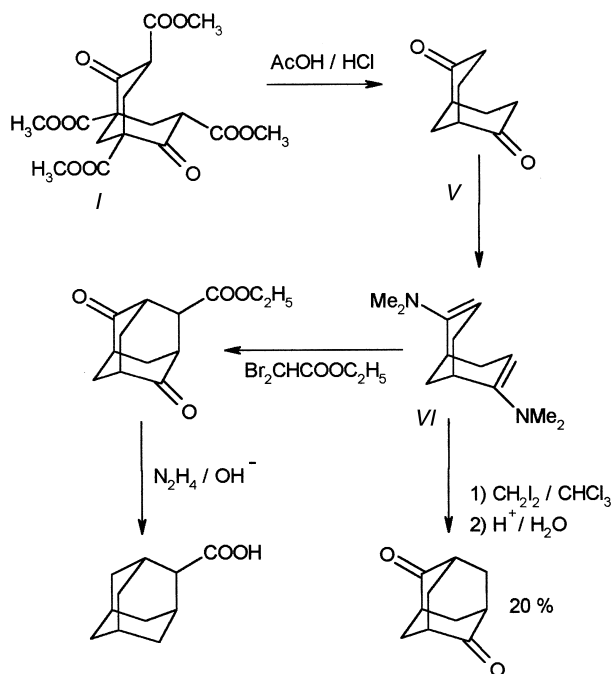


Schéma 7

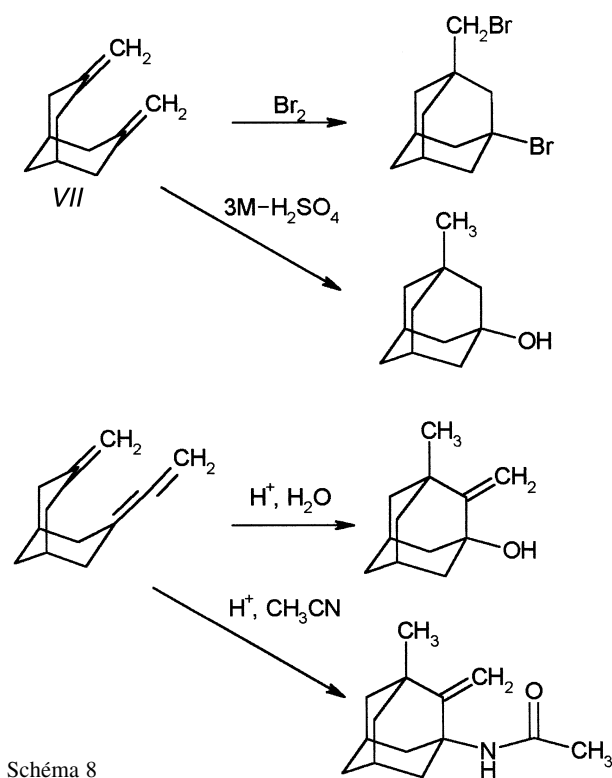


Schéma 8

Další nesporný význam těchto klasických chemických postupů spočívá v možnosti připravit jinak nedostupné deriváty adamantanu (schéma 7). Tak například dekarboxylace Meerweinova esteru v kyselém prostředí vede ke vzniku diketonu V, který po převedení na enamín VI poskytuje s vhodnými elektrofilními činidly deriváty adamantanu. Reakcí s ethyl-dibromacetátem a následnou redukcí hydrazinem je možné připravit adamantan-2-karboxylovou kyselinu¹⁵. Pro celou řadu 2,6-disubstituovaných derivátů adamantanu je pak klíčovým meziproduktem adamantan-2,6-dion dostupný reakcí enamínu VI s diiodmethanem¹⁶.

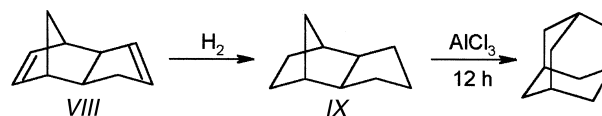


Schéma 9

Zajímavou možnost syntézy adamantanového skeletu představují takzvané transannulární cyklizační reakce vycházející z 3,7-dimethyldienbicyclo[3.3.1]nonanu VII (schéma 8), nebo podobných sloučenin s exocyklickými dvojnými vazbami v patřičných pozicích. Tak například VII (schéma 8) reaguje s bromem za vzniku 3-brom-1-(brommethyl)adamantanu¹⁷ nebo se zředěnou kyselinou sírovou za vzniku 3-methyladamantan-1-olu (cit.¹⁸). Ke vzniku adamantanu dochází po ataku elektrofilní částice (H^+ , Br^+) na jednu z dvojných vazeb, kdy se přechodně vzniklý karbokation stabilizuje interakcí s druhým π -systémem a takto vzniklý karbokation zaniká reakcí s přítomným nukleofilem (Br^- , H_2O). Obdobné reakce potvrzující uvedený mechanismus lze pozorovat rovněž na allenovém systému¹⁹ (schéma 8).

4. Přesmyky

V předchozích odstavcích byla zmíněna celá řada postupů a reakcí vedoucích k adamantanu. Žádná z nich však neposkytuje uspokojivý výtěžek a nelze je tedy dlouhodobě využívat jako zdroj adamantanu.

Mezi strukturami o sumárním vzorci $C_{10}H_{16}$ je právě adamantan látkou o nejnižší energii. Z tohoto důvodu je možné využít pro přípravu adamantanu přesmyků vhodných výchozích látek, které musí dříve či později skončit v energetickém minimu adamantanu. První taková reakce byla publikována v roce 1957 Schleyerem²⁰, který podrobil hydrogenaci dicyklopentadien VIII vznikající velmi snadno dimerací cyklopentadienu a získaný tetrahydrodicyklopentadien IX zahříval pod refluxem přes noc s 10 % chloridu hlinitého (schéma 9). Přesněji řečeno, adamantan byl pouze vedlejším produktem při studiu *endo-exo*-isomerizace IX a byl autorem z reakční směsi odstraňován jako nežádoucí a komplikující příměs. Teprve později byla tato látka identifikována jako adamantan. Výtěžek takto provedené reakce se pohybuje v rozmezí 15–20 %. Pokud se namísto samotného $AlCl_3$ použije $AlCl_3 + HCl$ (cit.²¹) nebo $HF-BF_3$ (cit.²²), lze dosáhnout výtěžků 40 % nebo 30 %. Reakce po-

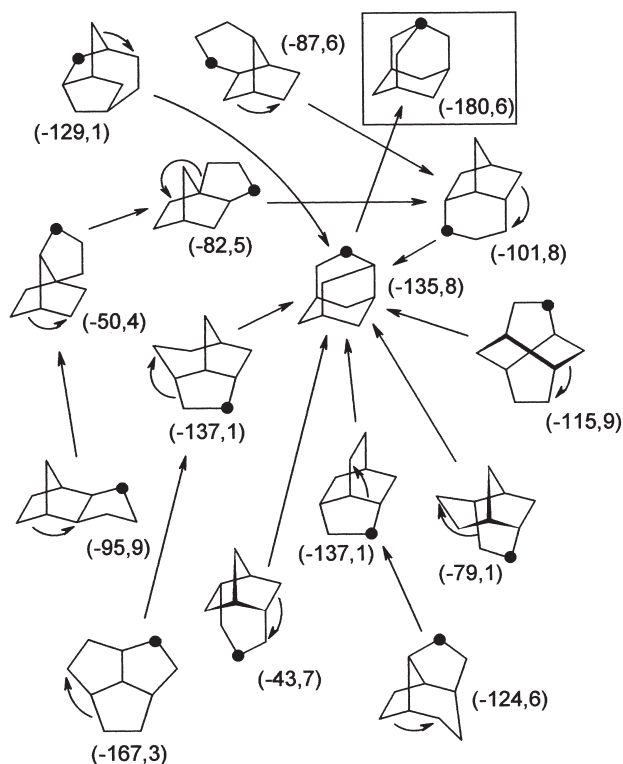
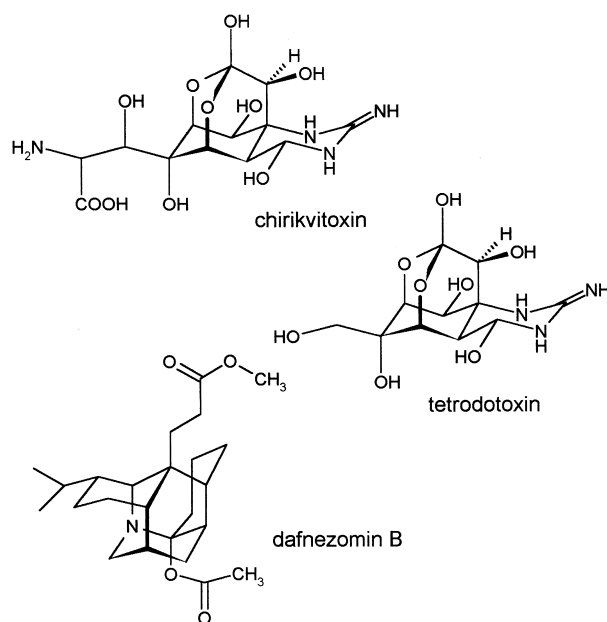


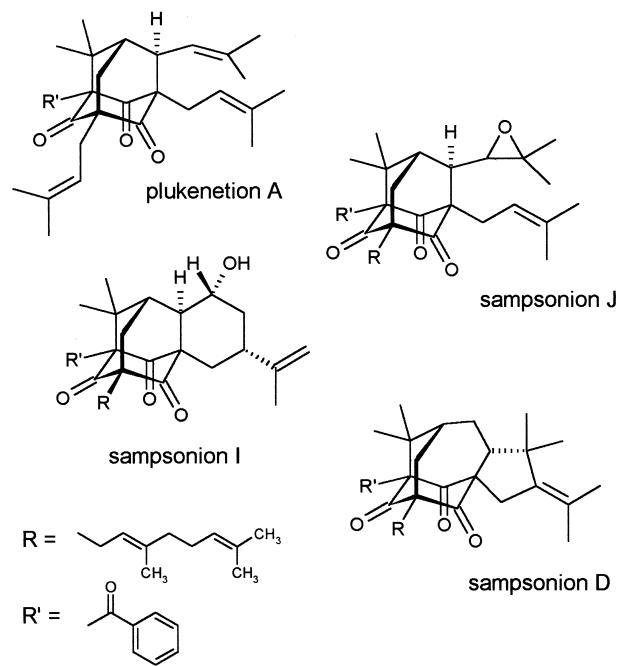
Schéma 10. V závorkách jsou uvedena slučovací tepla v $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ spočítaná semiempirickou metodou AM1. Černá tečka označuje vždy jeden konkrétní atom uhlíku a jeho polohu po přesmyku.

dle schématu 9, využívající pro katalýzu pouze chlorid hlinitý, se stala pro svou jednoduchost nejvýznamnějším komerčním zdrojem adamantanu, přestože výtěžky nepřesahují zmíněných 20 %. V České republice je takto vyráběn v podniku Pliva – Lachema a.s.. Pod tlakem rostoucích nároků na chemické výroby ve smyslu ochrany životního prostředí je snaha eliminovat značné množství nepříjemných odpadů při použití AlCl_3 . V posledním desetiletí se zkoumá využití recyklovatelných zeolitových katalyzátorů isomerizace^{23,24}. Tyto materiály se značně podobají přírodním, a tak to, že isomerizace IX na adamantan zde probíhá s přibližně stejnými výtěžky jako v případě AlCl_3 , lze považovat za argument ve prospěch geotermální teorie vzniku adamantanu v ropě.

Na adamantan však izomerizuje, ve výtěžcích od 22 % až po prakticky kvantitativní, pestrá paleta uhlovodíků o sumárním vzorci $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (cit.^{25,26}). Adamantan, jak již bylo zmíněno, totiž představuje energetické minimum na hyperploše potenciální energie, což na schématu 10 dokumentují slučovací tepla uvedená u příslušné struktury (vypočítaná semiempirickou metodou AM1). Schleyer²⁷ podrobil reakci s AlCl_3 řadu přírodních látek a pokaždé obdržel určité procento substituovaných adamantanů. Tak například skvalen poskytuje po 90 hodinách 5 % (hmotnostně na množství výchozí látky) derivátů adamantanu, kyselina abietová po 75 hodinách 2 %, kamfen po 53 hodinách 9 %,



Obr. 2. Struktury přírodních heteroadamantanů



Obr. 3. Struktury derivátů adamantanu a homoadamantanu izolovaných z rostlin čeledi *Guttiferae*

cholesterol po 75 hodinách 11 % a cedren po 66 hodinách dokonce 44 %. Je zajímavé, že ani v jednom případě nebyla zjištěna přítomnost samotného adamantanu, zato reakční směs zpravidla obsahovala celou řadu různých methyl- a ethyladamantanů. Tyto experimenty tedy prokázaly, že deriváty adamantanu mohou za katalýzy Lewisovými kyselinami vznikat z běžných rostlinných metabolitů.

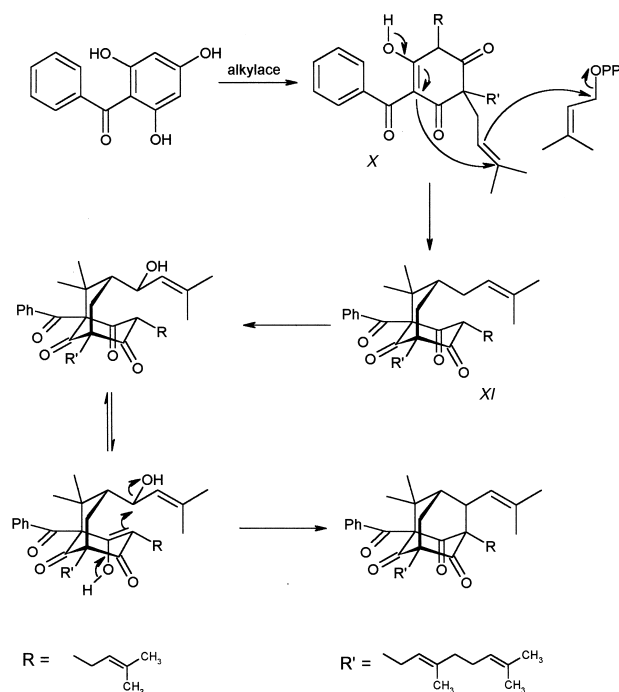


Schéma 11

5. Současná živá příroda

Adamantanové struktury, pomíneme-li diamant a ostatní minerály se stejným strukturálním motivem, nejsou v živé přírodě nikterak hojné, nicméně nelze říci, že se nevyskytují. Známý toxin ryb rodu *Fugu* tetrodotoxin nebo velmi podobný chirkivotoxin z žab rodu *Atelopus* jsou vlastně substituované heteroadamantany, přesně deriváty 2,4-dioxadamantanu (obrázek 2). Rovněž mezi alkaloidy můžeme nalézt zástupce s adamantanovým skeletem, přesně dafnesominy, deriváty 1-azaadamantanu, které byly izolovány z listů asijské rostliny *Daphniphyllum humile*²⁸ (obrázek 2).

Donedávna se soudilo, že živé organismy neumějí syntetizovat deriváty adamantanu a že jeho původ je čistě abiotický. S konečnou platností byl však tento názor v druhé polovině devadesátých let minulého století vyvrácen, když se podařilo izolovat a identifikovat některé účinné látky rostlin z čeledi *Guttiferae*, jež jsou právě deriváty adamantanu. Jako první byl izolován z rostliny *Clusia plukenetii* rostoucí na Malých Antilách plukenetion A (cit.²⁹) a později z čínské třezalky *Hipericum sampsonii* sampsonion I a sampsonion J (cit.³⁰, obrázek 3). Navíc tyto rostliny obsahují i deriváty homoadamantanu^{31,32}, jako například sampsonion D. Zdá se, že obsah sekundárních metabolitů s adamantanovou strukturou je společný celé čeledi a pro další výzkum se nabízí možnost prokázat jejich přítomnost i v našich třezalkách. Tato oblast výzkumu by mohla mít velký význam, spojíme-li si prokázané antivirové účinky třezalkových výtažků s rovněž známým virostatickým účinkem některých jednoduchých aminoadamantanů. Nabízí se zde možnost objevu nových významných biologicky účinných

láték. Výchozí látkou při biosyntéze adamantanového skeletu (schéma 11) je pravděpodobně známý rostlinný metabolit 2,4,6-trihydroxybenzofenon. C-Alkylace geranyl-difosfátem a 3,3-dimethylallyl-difosfátem pak vede ke vzniku intermediátu X, který se mění současně s další alkyací 3,3-dimethylallyl-difosfátem na bicyklo[3.3.1]nonatrien XI. Následuje hydroxylace v allylové poloze a intramolekulární cyklizace, kdy vzniká adamantanový skelet. Známe-li tedy schopnost rostlin syntetizovat deriváty adamantanu, je nasnadě další hypotéza o původu adamantanu v ropě. Deriváty adamantanu mohly být přítomny už v původním organickém materiálu a během procesu vzniku ropy došlo k „očišťení“ adamantanového skeletu, a tak ke vzniku adamantanu. Přítomnost vyšších homologů se však takto vysvětlit nedá, neboť výskyt odpovídajících látek nebyl v živé přírodě dosud popsán a je ostatně velmi málo pravděpodobný. Pro tyto látky tedy zřejmě zůstává jedinou možností výše popisovaná cesta vycházející z adamantanu.

6. Závěr

Poprvé byl adamantan izolován z ropy, nicméně takto se již nezískává, neboť jeho výskyt je omezen pouze na některé ropy a i v nich je obsah příliš nízký. Zanedlouho po prvotním objevu byly deriváty adamantanu připraveny i uměle, klasickými syntetickými postupy. Bylo vyzkoušeno několik postupů vedoucích k samotnému adamantanu, ale pro velmi malé výtěžky jsou tyto metody nevhodné pro syntézu adamantanu ve větších množstvích. Vzhledem k tomu, že adamantan je struktura $C_{10}H_{16}$ o minimální energii, lze pro přípravu adamantanu a jeho derivátů s úspěchem využít přesmyků katalyzovaných Lewisovými kyselinami. Proces založený na isomerizaci tetrahydrodicyklopentadienu chloridem hlinitým je v současnosti nejvíce využívaným průmyslovým zdrojem adamantanu. Další deriváty se získávají jeho následnou derivatizací. Vysoce substituované deriváty adamantanu se rovněž vyskytují v současné živé přírodě. Dosud byly prokázány v zástupcích dvou rodů z čeledi *Guttiferae* (kam se řadí i naše třezalky).

Co se týče původu adamantanu v ropě, nabízí se hned několik vysvětlení, přičemž je velmi málo pravděpodobné uplatnění analogie některého klasického postupu.

a) Velmi pestrou paletu látek (od cyklohexanu po skvalen) lze isomerizovat na adamantan či jeho deriváty působením Lewisových kyselin. Je tedy možné, že adamantan vznikl isomerizací vhodných prekurzorů biologického původu za přispění například silikátových hornin. Takto se však nepodařilo prokázat vznik adamantanů s delším postranním řetězcem než dvouuhlíkovým. Aby však mohly vznikat vyšší polymantany, jejichž přítomnost je prokázána v kondenzátu získaném při jímání zemního plynu v některých amerických nalezištích, je předpokládán nutným mezistupněm adamantanový skelet substituovaný alespoň C4-zbytkem.

b) Takové látky byly nalezeny v reakční směsi poté, co byly běžné lipidy podrobeny střídavě oxidaci a polymerizaci. Jelikož jsou lipidy velmi rozšířenou složkou živých organismů, je možné, že některé deriváty adamantanu

vznikly právě touto cestou za přítomnosti kyslíku a slunečního světla a teprve potom došlo k procesům, kterými vznikla dnešní ropa. Což ovšem nevylučuje participaci i první možnosti.

c) Zatím poslední možnost zvažuje přítomnost derivátů adamantanu již v organickém materiálu, přičemž se během dlouhého geotermálního procesu vzniku ropy zkrátily postranní řetězce. Protože však pro naše experimenty nemáme k dispozici obdobnou časovou škálu jako příroda, zůstává jednoznačná a definitivní odpověď nedosažitelná.

LITERATURA

- Landa S., Macháček V.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 5, 1 (1933).
- Landa S., Hála S.: *Chem. Listy* 51, 2325 (1957).
- Wingert W. S.: *Fuel* 71, 37 (1992).
- Hála S., Landa S.: *Angew. Chem.* 78, 1060 (1966).
- Lin R., Wilk Z. A.: *Fuel* 74, 1512 (1995).
- Balaban A. T., Schleyer P. R.: *Tetrahedron* 34, 3599 (1978).
- Landa S., Kamýček Z., Kamýčková J.: *Erdoel Kohle* 14, 904 (1961).
- Burns W., McKervey M. A., Mitchell T. R. B., Rooney J. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 100, 906 (1978).
- Uskov S. I., Rokosov Yu. V., Pokrovskii L. M.: *Petroleum Chem.* 40, 244 (2000).
- Gordadze G. N., Arefev O. A.: *Něftěchimija* 37, 387 (1997).
- Meerwein H.: *J. Prakt. Chem.* 104, 179 (1922).
- Bötger O.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 70, 314 (1937).
- Prelog V., Seiwert R.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 74, 1644 (1941).
- Stetter H., Bander O. E., Neumann W.: *Chem. Ber.* 89, 1922 (1956).
- Stetter H., Mayer J.: *Angew. Chem.* 71, 430 (1959).
- Janků J., Landa S.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 35, 375 (1970).
- Stepanov F. N., Suchoverkov W. D., Baklan V. F., Jurčenko A. G.: *Zh. Org. Khim.* 6, 884 (1970).
- Stetter H., Gaertner J.: *Chem. Ber.* 99, 925 (1966).
- Krasintskii P. A., Fokin A. A., Yurchenko A. G.: *Zh. Org. Khim.* 21, 2522 (1985).
- Schleyer P. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 79, 3292 (1957).
- Koch H., Franken J.: *Brennstoff-Chem.* 42, 90 (1961); *Chem. Abstr.* 55, 059 (1961).
- Ludwig R. E.: *U.S. 2*, 937, 211; *Chem. Abstr.* 54, 540 (1960).
- Navrátilová M., Sporka K.: *Appl. Catal., A* 2000, 127.
- Kosaku H., Michio S., Nobuaki S., Konomu K.: *Chem. Lett.* 1986, 315.
- Amir-Ebrahimi V., Rooney J. J.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1988, 260.
- Olah G. A., Wu A., Farooq O., Prakash G. K. S.: *J. Org. Chem.* 54, 1450 (1989).
- Nomura M., Schleyer P. R., Arz A. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 89, 3657 (1967).
- Morita H., Yoshida N., Kobayashi J.: *J. Org. Chem.* 64, 7208 (1999).
- Henry G. E., Jacobs H., Carrington C. M. S., McLean S., Reynolds W. F.: *Tetrahedron Lett.* 1996, 8663.
- Hu L., Sim K.: *Org. Lett.* 1, 879 (1999).
- Hu L., Sim K.: *Tetrahedron* 56, 1379 (2000).
- Henry G. E., Jacobs H., Carrington C. M. S., McLean S., Reynolds W. F.: *Tetrahedron* 55, 1581 (1999).

R. Vícha and M. Potáček (*Department of Organic Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Brno*):
Where Adamantane Grows

Adamantane was discovered 70 years ago in the crude oil from Hodonín (Czech Republic). Later on, a number of hydrocarbons with adamantane skeleton, from simple alkyl derivatives to polymantanes, were identified in crude oil. In animated nature, adamantane derivatives were found in some plants of the Guttiferae family. Adamantane is accessible by classic synthetic procedures and/or acid-catalyzed rearrangements of appropriate precursors. Possible ways of formation of adamantane and its derivatives in crude oil are compiled.