

Synthese sternförmiger Verbindungen mit „Strahlen“ aus *p*-Phenylensulfid-Oligomerketten**

Marc Gingras,* Alain Pinchart und Carol Dallaire

Die Forschung in der supramolekularen Chemie und in der Nanotechnologie hat zur Synthese origineller Riesenmoleküle mit neuartigem Aufbau angeregt, darunter Dendrimere^[1] und etliche supramolekulare Systeme.^[2] Wir haben eine effiziente Synthese für sternförmige Moleküle im Übergangsbereich zwischen Molekülen „normaler“ Größe und Makromolekülen entwickelt (siehe Schema 1).^[3] Diese Sternverbindungen lassen sich einfach herstellen sowie reinigen und lösen sich gut in gängigen organischen Lösungsmitteln, einige enthalten eine fluoreszierende Zentraleinheit mit interessanten optischen Eigenschaften. Diese faszinierenden Verbindungen könnten – eine entsprechende Funktionalisierung vorausgesetzt – vielfältige Anwendungen finden (Mehrzentren-Katalyse,^[4] polyvalente Glycodendrimere,^[5] fluoreszierende Biosensoren, leitende Materialien^[6] etc.).

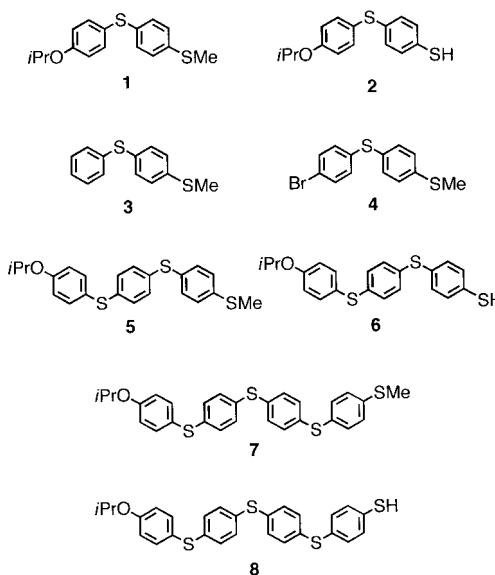
Die Strategie zur Synthese der molekularen Sternverbindungen hatte drei Hauptmerkmale:

1. Die „Arme“ wurden in einer konvergenten Synthese an der zentralen aromatischen Einheit angebracht; dies erleichterte die Reinigung, denn das Fehlen eines Arms verändert die chemischen Eigenschaften des Produkts erheblich.
2. Die Anknüpfung der Arme an die Zentraleinheit erfolgte durch eine Persulfurierung der Areneinheit, die als MacNicol-Reaktion^[7] bekannt ist.
3. Wir benötigten Arme definierter Länge. Dafür wurden wegen ihrer Stabilität, ihrer Löslichkeit und ihrer Leitfähigkeit nach Dotierung (wichtig für die Herstellung leitfähiger Sternverbindungen) die *p*-Phenylensulfid-Oligomere gewählt.

Es sind viele Verfahren zur Synthese von Poly(*p*-phenylensulfid) (PPS) bekannt,^[8] doch PPS-Oligomere definierter Länge wurden selten beschrieben.^[9] Wir entwickelten deshalb praktikable Synthesen für funktionalisierte *p*-Phenylensulfid-Oligomere mit Kettenlängen von zwei bis sechs Phenyl-Einheiten, die an einem Ende eine Sulfanylgruppe und am

anderen Ende eine andere funktionelle Gruppe aufweisen.^[10] Dabei ist die Kombination aus einer Methylsulfanyl- und einer Isopropoxygruppe am besten dafür geeignet, um mit nucleophilen Reagentien chemoselektiv und mit hoher Ausbeute durch Schutzgruppenabspaltung die erforderlichen Thiophenole zu erhalten.^[10, 11]

Die Synthese von **1** gelang in 90 % Ausbeute durch die Pd-katalysierte Kupplung von 4-Isopropoxythiophenol und 4-Bromthioanisol.^[12] Die Demethylierung von **1** mit *i*PrSnA lieferte das Thiol **2** in 80 % Ausbeute. Zur Synthese der drei



Phenylengruppen enthaltenden Kette wurden zunächst Thiophenol und 4-Bromthioanisol in Gegenwart von Cu₂O^[13] zu **3** gekuppelt (Ausbeute 99 %). Durch Bromierung von **3** zu **4** und anschließende Pd-katalysierte Kupplung mit 4-Isopropoxythiophenol fiel **5** in 75 % Ausbeute an (nach Umkristallisieren). Dessen Demethylierung mit *i*PrSnA lieferte das Thiol **6** (Ausbeute 75 %). Die geschützte Kette **7** mit vier Phenylengruppen wurde durch Kupplung des Bromids **4** mit dem Thiol **2** in Gegenwart von Cu₂O in 63 % Ausbeute erhalten. Ihre Demethylierung mit *t*BuSnA lieferte das Thiol **8** (Ausbeute 99 %). Die meisten der Kettenmoleküle sind farblose Feststoffe. Ihre recht gute Oxidationsbeständigkeit und ihre gute Löslichkeit machen sie zu vielversprechenden Bauelementen für die supramolekulare Chemie.

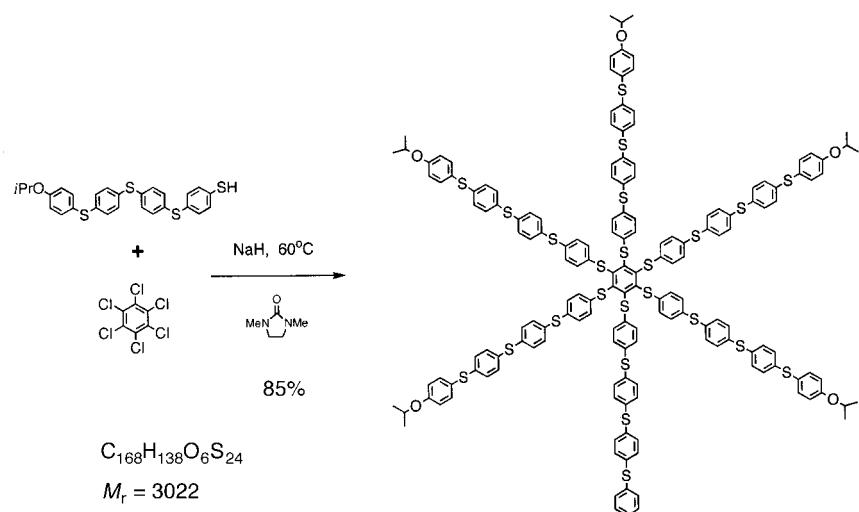
Die sternförmigen Zielverbindungen wurden durch MacNicol-Reaktion^[7] von Hexachlorbenzol (oder Dodecachlorcoronen^[14]) mit den *p*-Phenylensulfid-Ketten **2**, **6** und **8** hergestellt; so wurden funktionalisierte Sternverbindungen der 2., 3. und 4. Generation^[3] mit einer zentralen aromatischen Einheit erhalten (Schema 1 a). Die MacNicol-Reaktion wird üblicherweise mit einem zweifachen Überschuss an Thiol bei 20 °C durchgeführt. Nach unseren Erfahrungen erleichtert ein so hoher Überschuss die Reinigung aber nicht, und wertvolles Thiol wird verschwendet. Wir führten die Umsetzung von Hexachlorbenzol darum mit dem 1.5fachen der theoretisch benötigten Thiolmenge bei 50–60 °C durch. Dank der unterschiedlichen Löslichkeiten der Bestandteile des Rohprodukts konnte es durch Aufschämmen in Ethanol gut

[*] Prof. Dr. M. Gingras, A. Pinchart, Dr. C. Dallaire
Laboratory of Supramolecular Chemistry and Catalysis,
Faculty of Sciences
Université Libre de Bruxelles
C.P. 160–06, 50 Ave. F. D. Roosevelt, B-1050 Bruxelles (Belgien)
Fax: (+32) 2-650-2798
E-mail: mgingras@ulb.ac.be

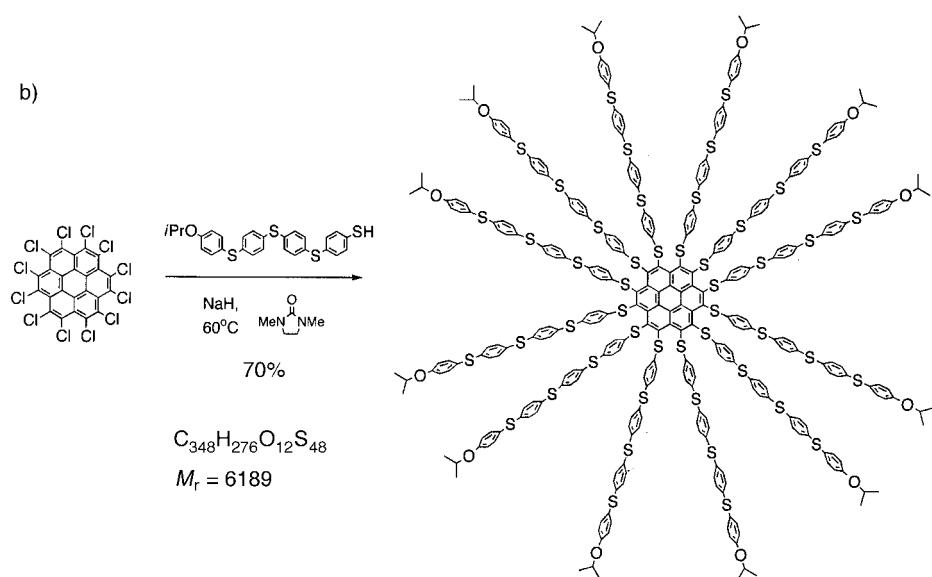
[**] Diese Arbeit wurde von der Université Libre de Bruxelles (ULB) gefördert (unter anderem Stipendium für C.D.). Wir danken der spektroskopischen Abteilung der ULB für die Aufnahme der Massen- und NMR-Spektren. Ferner danken wir Dr. Baxter (Université Louis Pasteur) und Prof. Deltour (ULB) für hilfreiche Diskussionen, Dr. Thibault und Herrn Krajcarski vom National Research Council of Canada für MALDI-TOF-Massenspektren sowie Prof. de Hoffmann und Dr. Rosenberg (Université Catholique de Louvain, Belgien) für DCI-Massenspektren.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

a)



b)



Schema 1. a) Molekularer Stern mit zentraler Benzoleinheit; vierte Generation (PPS-G4-[Benzol]-O*i*Pr).
b) Molekularer Stern mit zentraler Coroneneinheit; vierte Generation (PPS-G4-[Coronen]-O*i*Pr).

gereinigt werden. Bei Verwendung geringerer Thiol-Überschüsse blieb die Umsetzung unvollständig. Die Sternverbindungen fielen in Ausbeuten von 72 % (2. Generation), 92 % (3. Generation) und 85 % (4. Generation) an. Es handelt sich um hellgelbe, fluoreszierende Feststoffe, die in organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sowie C,H-Analysen (4. Generation) bestätigten die Strukturen und sprachen für einen hohen Reinheitsgrad. Die

Molekülmassen wurden mit MS-Methoden ermittelt (Sekundärionen-Massenspektrometrie, SIMS; chemische Desorptions-Ionisierung, DCI; Flugzeitmassenspektrometrie mit matrixunterstützter Laserdesorptionsionisierung, MALDI-TOF-MS), die die über alle Isotopomere gemittelten *m/z*-Werte der entsprechenden Molekülionen lieferten (1724.8 für die 2., 2371 für die 3. und 3019 für die 4. Generation). In den MALDI-TOF-Spektren war die schrittweise Abspaltung von Seitenketten erkennbar.

Dodecachlorcoronen reagierte unter optimierten Bedingungen mit einem geringen Thiol-Überschuss (1.1 Äquivalente Thiol pro Chloratom) in Gegenwart von Natriumhydrid bei 60 °C in 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (DMI) zu den entsprechenden Sternverbindungen mit zwölf Seitenketten, wobei die Ausbeuten 95 % (2. Generation), 89 % (3. Generation) und 70 % (4. Generation) betrugen (Schema 1 b). Alle diese Coronenderivate sind relativ luftstabile, tiefrote Feststoffe und in vielen Lösungsmitteln löslich. Ihre Strukturen und ihre Reinheit wurden ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch sowie durch C,H-Analysen (4. Generation) untersucht. Die MALDI-TOF-Massenspektren lieferten für jedes Coronenderivat den mittleren *m/z*-Wert der Molekülionen: 3593 (2. Generation), 4893 (3. Generation) und 6192 (4. Generation). Auch

hier wurden Signale detektiert, die dem Verlust von Seitenketten entsprechen.

Physikalische und spektroskopische Daten der Sternverbindungen sind Tabelle 1 zu entnehmen. Die UV-Spektren der Sternverbindungen mit einem Benzolkern enthalten eine schwache Bande bei 334 nm (Schulter), die auf den persulfurierten Kern zurückzuführen ist, und eine starke, den *p*-Phenylenulfidketten zuzuordnende Bande bei ca. 280 nm

Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten der Sternverbindungen.^[a]

Zentraleinheit	Generation	Schmp. [°C] ^[b]	UV [λ_{\max}] [nm]	ε	Fluoreszenz [λ_{\max}] [nm] ^[c]	ϕ_{rel}
Benzol	2	145–146	286, 334	149 000	560	–
Benzol	3	119–120	278, 334	151 000	517	0.02
Benzol	4	90 (Zers.)	280, 334	218 000	525	0.02
Coronen	2	151–152	288, 462	280 000	–	–
Coronen	3	133–134	280, 450	285 000	–	–
Coronen	4	85–86 (Zers.)	278, 456	310 000	–	–

[a] Alle Messungen wurden bei 22 °C in CHCl₃ durchgeführt, bis auf die ϕ -Messungen (in CH₂Cl₂). [b] Nicht umkristallisierte Feststoffe. [c] λ (Anregung) = 334 nm.

(λ_{\max}). Der Intensitätsunterschied zwischen beiden Absorptionsbanden und der Extinktionskoeffizient bei 280 nm nehmen mit der Zahl der *p*-Phenylensulfid-Einheiten zu. Durch Anregung bei 334 nm wurde eine Fluoreszenz mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 560$ nm ausgelöst, die in Gegenwart von Sauerstoff abgeschwächt war. Die Quantenausbeuten wurden, bezogen auf die von 9,10-Diphenylanthracen ($\Phi = 1.0$)^[15a] und Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)-chlorid-hexahydrat ($\Phi = 0.03$),^[15b] unter sauerstofffreien Bedingungen bestimmt. Für die „Benzolsterne“ ergab sich so eine Quantenausbeute Φ von etwa 0.02. Die UV-Spektren der „Coronensterne“ enthalten eine der Zentraleinheit zuzuordnende Absorptionsbande bei etwa 456 nm (λ_{\max}) und eine auf die Seitenketten zurückzuführende Bande bei 280 nm (λ_{\max}). Die Extinktionskoeffizienten bei 280 nm nehmen stets mit der Generationenzahl zu. Hier wurde keine nennenswerte Fluoreszenz festgestellt.

Wir haben also lösliche sternförmige Verbindungen auf PPS-Basis hergestellt, deren Zentraleinheit eine persulfurierte Benzol- oder Coroneneinheit ist. Im Unterschied zu den meisten Übermolekülen haben die Benzolsterne eine fluoreszierende Zentraleinheit. Ersten Untersuchungen zufolge könnten durch Entfernen der Schutzgruppen mit BCl_3 phenolische Sternverbindungen erhalten werden, die sich weiter funktionalisieren lassen. Die Entwicklung von Anwendungen in den Bereichen Mehrzentren-Katalyse,^[4] dendritische Leiter,^[6] Glycodendrimere^[5] und fluoreszierende Biosensoren ist im Gange. Die leichte elektrochemische Reduktion der Sternverbindungen der 1. Generation^[16a] und einiger der Kettenmoleküle^[16b] lässt auf interessante elektrochemische Eigenschaften schließen; auch dies untersuchen wir derzeit näher.

Experimentelles

PPS-G4-[Benzol]-O*i*Pr: 15.0 mg (0.0527 mmol) Hexachlorbenzol und 234 mg (0.475 mmol) **8** wurden unter Stickstoff in einen Zweihalskolben gegeben. Mit einer Spritze wurden 0.80 mL DMI (über 3-Å-Molekularsieb aufbewahrt) injiziert. 16 mg (0.63 mmol) 95proz. Natriumhydrid wurden in ein seitlich angebrachtes Gooch-Rohr gegeben. Durch Einfrieren/Abpumpen/Auftauen (fünfmal) mit Stickstoff wurde noch vorhandener Sauerstoff entfernt. Nach Abkühlen in einem Eisbad wurde das Natriumhydrid in kleinen Portionen hinzugefügt. Es entstand eine hellgelbe Färbung, und das Reaktionsgemisch wurde noch 30 min bei 25°C und anschließend 2 d bei 50–60°C gerührt. Unter heftigem Rühren wurden dann in 10 min 17 mL einer 3 m NaOH-Lösung und anschließend noch 28 mL CH_2Cl_2 zugesetzt. Nachdem sich die organische Phase wieder abgeschieden hatte, wurde sie zweimal mit je 10 mL 1 m NaOH gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und zu einem gelben Öl eingeengt. In dessen Dünnschichtchromatogramm (EtOAc/*n*-Hexan 1/4) waren das erwartete gelbe, fluoreszierende Produkt und eine leichte Verunreinigung zu erkennen. Durch Aufschlämmen in Ethanol (2 × 15 mL) wurde ein gelber Feststoff erhalten. Dieses Rohprodukt wurde in einer gerade ausreichenden Menge (2–3 mL) EtOAc gelöst. Noch vorhandener farbloser Feststoff wurde durch Filtration entfernt und das Filtrat zur Trockene eingeengt. Durch vier- bis fünfmaliges Wiederholen dieser Behandlung mit EtOAc konnte die vollständige Entfernung der Verunreinigungen sicher gestellt werden. Danach wurde das gelbe Öl in 4 mL Ethanol aufgeschämmmt, wobei die Zielverbindung als gelber, fluoreszierender Feststoff anfiel (135 mg, 85%). Schmp.: 90°C (Zers.); DC (SiO_2 , EtOAc/*n*-Hexan 1/4): $R_f = 0.32$; UV/Vis (CHCl_3): λ_{\max} (ϵ) = 280 (218000), 334 nm; Fluoreszenz: λ_{\max} (CH_2Cl_2) = 525 nm; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.33$ (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.0$ Hz, 36 H; CH_3), 4.53 (sept, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.0$ Hz, 6 H; OCH), 6.79 (d, 12 H, $J(\text{H},\text{H}) = 8.4$ Hz), 6.86 (d, 12 H, $J(\text{H},\text{H}) = 8.8$ Hz), 7.03 (d,

12 H, $J(\text{H},\text{H}) = 8.4$ Hz), 7.10 (d, 12 H, $J(\text{H},\text{H}) = 8.4$ Hz), 7.13 (m, 24 H), 7.20 (d, 12 H, $J(\text{H},\text{H}) = 8.4$ Hz), 7.37 (d, 12 H, $J(\text{H},\text{H}) = 6.4$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.8 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta = 22.0$ (CH_3), 70.1 (OCH), 116.8 (CH), 122.9 (C), 128.4 (CH), 129.1 (CH), 130.6 (CH), 131.3 (CH), 131.6 (CH), 132.6 (CH), 133.7 (C), 134.2 (C), 135.8 (CH), 136.0 (C), 136.2 (C), 139.3 (C), 147.7 (C), 158.6 (C); MALDI-TOF-MS (Dithranol-Matrix, Auflösung ca. 3500): m/z : 3019 [M^+]; C,H-Analyse: ber.: C 66.76, H 4.60; gef.: C 66.96, H 4.61.

PPS-G4-[Coronen]-O*i*Pr: Das oben beschriebene Verfahren wurde hier mit 20.7 mg (0.0290 mmol) Dodecachlorcoronen, 189 mg (0.384 mmol) **8** und 13 mg (0.51 mmol) 95proz. Natriumhydrid durchgeführt. Nach Aufschlämmen in Ethanol und weiterer Reinigung fiel die Zielverbindung als tiefroter Feststoff an (125 mg, 70%). Schmp.: 85–86°C (Zers.); DC (SiO_2 , EtOAc/*n*-Hexan 3/7): $R_f = 0.4$; UV/Vis (CHCl_3): λ_{\max} (ϵ) = 278 (310000), 456 nm; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 30°C): $\delta = 1.31$ (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.0$ Hz, 72 H), 4.51 (sept, 12 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.0$ Hz), 6.3 (m, 24 H), 7.0 (d, 24 H, $J(\text{H},\text{H}) = 8.4$ Hz), 6.7–7.2 (m, 120 H), 7.33 (m, 24 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.8 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta = 22.0$, 70.0, 116.8, 122.9, 127.2–127.7 (br.), 128.3, 130.4, 130.5–132.4 (br.), 132.5, 135.8, 136.1, 139.3, 158.6; MALDI-TOF-MS (Dithranol-Matrix, Auflösung ca. 3500): m/z : 6192 [M^+]; C,H-Analyse: ber.: C 67.54, H 4.49, gef.: C 67.48, H 4.30.

Eingegangen am 1. Dezember 1997,
ergänzte Fassung am 24. Juli 1998 [Z11210]

Stichwörter: C-S-Kupplung • Dendrimere • Materialwissenschaften • Supramolekulare Chemie

- [1] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules*, VCH, Weinheim, 1996.
- [2] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [3] Die Größe der Sternverbindungen wird hier durch die Generationszahl ausgedrückt, die als die Zahl der *p*-Phenylensulfid-Einheiten pro Seitenkette definiert ist. Die 0. Generation entspricht der persulfurierten Zentraleinheit.
- [4] J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**, 372, 659–663.
- [5] R. Roy, *Top. Curr. Chem.* **1997**, 187, 254–274; N. Jayaraman, S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1193–1199; R. Roy, D. Zanini, S. J. Meunier, A. Romanowska, *ACS Symp. Ser.* **1994**, 560, 104–119.
- [6] T. A. Skotheim in *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. 1 (Hrsg.: R. L. Elsenbaumer, L. W. Shacklette), Dekker, Basel, **1986**, S. 239–254.
- [7] Diese Reaktion wurde von vielen Autoren beschrieben; die meisten Veröffentlichungen stammen jedoch von der Arbeitsgruppe von D. D. MacNicol. Übersicht: D. D. MacNicol in *Inclusion Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. Davies, D. D. MacNicol), Academic Press, London, **1984**, S. 123–168.
- [8] a) R. W. Lenz, C. E. Handlovits, H. A. Smith, *J. Polym. Sci.* **1962**, 58, 351; b) J. T. Edmonds, Jr., H. W. Hill (Philips Petroleum Co.), USA 3354129, 1967 [*Chem. Abstr.* **1968**, 68, 13598e]; c) M. Novi, G. Petrillo, M. L. Sartirana, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 6129–6132; d) A. Fradet, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1989**, 98, 635–641; e) D. R. Fahey, C. E. Ash, *Macromolecules* **1991**, 24, 4242–4249; f) A. S. Hay, Y. Ding, *Macromolecules* **1997**, 30, 1849–1850.
- [9] PPS-Oligomere: a) E. Tsuchida, K. Yamamoto, K. Oyaizu, F. Suzuki, A. S. Hay, Z. Y. Wang, *Macromolecules* **1995**, 28, 409–416; b) G. Petrillo, M. Novi, G. Garbarino, C. Dell'erba, *Tetrahedron* **1986**, 42, 4007–4016; c) W. Koch, W. Heitz, *Makromol. Chem.* **1983**, 184, 779–792; d) J. R. Campbell, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 2207–2209; e) J. R. Campbell, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 1830–1833; Cyclisches PPS: f) J. Franke, F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 3445–3448; g) M. L. Kaplan, W. D. Reents, Jr., *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 373–374.
- [10] A. Pinchart, C. Dallaire, M. Gingras, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 543–546.
- [11] L. Testaferri, M. Tiecco, M. Tingoli, D. Chianelli, M. Montanucci, *Synthesis* **1983**, 751–755, zit. Lit.

- [12] a) M. Kosugi, T. Shimizu, T. Migita, *Chem. Lett.* **1978**, 13–14; b) T. Migita, T. Shimizu, Y. Asami, J.-I. Shiobara, Y. Kato, M. Kosugi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 1385–1389.
- [13] a) R. Adams, W. Reischneider, M. D. Nair, *Croat. Chem. Acta* **1957**, 29, 277; b) R. Adams, A. Ferretti, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4927–4931.
- [14] G. A. Downing, C. S. Frampton, D. D. MacNicol, P. R. Mallinson, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1653–1655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1587–1589.
- [15] a) J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, 1. Aufl., Wiley, New York, **1970**, S. 121; b) K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press, London, **1992**, S. 111.
- [16] a) H. Brand, M. Gingras, J.-M. Lehn, J. H. R. Tucker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 1303–1307; b) M. Mayor, J.-M. Lehn, K. M. Fromm, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2468–2471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2370–2372.

Satz an Pigmenten des Polyentyps, die alle im relevanten Spektralbereich absorbieren.^[7]

Wird ein Chromophor in ein Protein eingebunden, dann kann sich sein UV-Maximum um bis zu 80 nm bathochrom verschieben, wie beim halophilen Purpurbakterium *Ectothiorhodospira halophila* beschrieben wurde.^[8] Daher könnten die gelben Polyene durchaus als Antennenpigmente in *Physarum* in Frage kommen.

Läßt man eine fünf Tage im Dunkeln gewachsene Kultur des Myxomyceten bei diffusem Raumlicht weiterwachsen,^[9] während eine Kontrollkultur im Dunkeln verbleibt, so fallen beim Vergleich der HPL-Chromatogramme der beiden Chloroform-Extrakte (Abb. 1) bemerkenswerte Unterschiede auf: Die Intensitäten von Peak 1 ($t_{\text{ret}} = 34.47$ min) und Peak 2 ($t_{\text{ret}} = 32.74$ min) nehmen deutlich zu; Licht stimuliert offensichtlich die verstärkte Biosynthese zweier Substanzen. Hier berichten wir über die Isolierung und Strukturaufklärung dieser Substanzen, die wir Polycephalin C **1** und B **2** genannt haben.

Polycephalin B und C: ungewöhnliche Tetramsäuren aus Plasmodien des Schleimpilzes *Physarum polycephalum* (Myxomycetes)**

Alexander Nowak und Bert Steffan*

Im Lebenszyklus des Myxomyceten *Physarum polycephalum* spielt Licht eine wichtige Rolle.^[1] Junge Plasmodien, die auffällig gelb gefärbt sind, leben im Inneren von abgestorbenen Bäumen und wachsen vom Licht weg. Ältere Plasmodien, deren vegetatives Wachstum abgeschlossen ist, wachsen zum Licht hin und bilden Fruchtkörper. Für dieses Phänomen sind Rezeptoren im UV-A- und im Blaulichtbereich verantwortlich, deren Empfindlichkeiten bei 350 und 460 nm maximal sind.^[1b]

Trotz intensiver Untersuchungen ist der Photorezeptor für dieses „Blaulicht-Phänomen“ bisher nicht bekannt. Bisher wurde vermutet, daß an der Signalkaskade Pteridine,^[2] Phenole,^[3] Peptide, Flavine, Flavone, stickstoffhaltige Polyene^[4] oder Phytochrome^[5] beteiligt sind. Da nicht nur die gelben Plasmodien der Wildform von *P. polycephalum*, sondern auch weiße Mutanten photosensitiv reagieren, nahm man an, daß der Chromophor des „Blaulichtrezeptors“ ein Flavin- oder Pterin-Grundgerüst hat und daß die in der Wildform vorkommenden orangegelben Pigmente keine Funktion bei der Signübertragung ausüben.

Nach unseren Ergebnissen haben sowohl der gelbe Wildtyp-Stamm als auch die weiße Mutante LU 897 × LU 898^[6] einen sehr ähnlichen und nur quantitativ unterschiedlichen

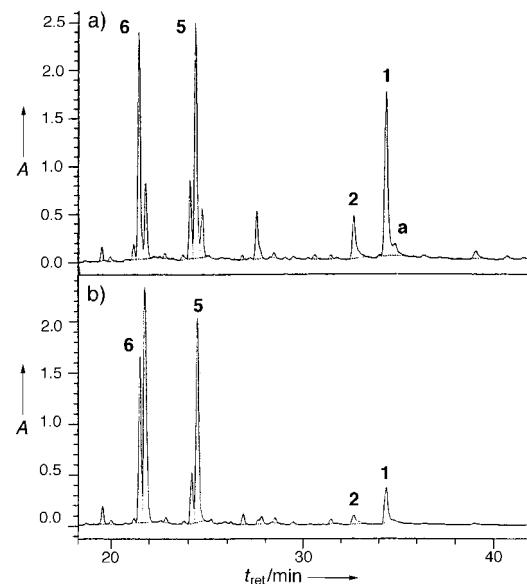


Abb. 1. HPL-Chromatogramme der Chloroform-Extrakte von Kulturen des Myxomyceten *P. polycephalum*: a) Wachstum 5 d im Dunkeln, dann 2 d in normalem Tageslicht; b) Wachstum 7 d im Dunkeln (Kontrolle). HPLC-Bedingungen: Säule: Nucleosil 100–5 C₁₈ (250 mm × 4 mm), Laufmittel A: Wasser/Acetonitril (9/1), 0.1% TFA, Laufmittel B: Acetonitril, 0.1% TFA, linearer Gradient von A nach B in 45 min, Fließgeschwindigkeit: 1.0 mL min⁻¹, Photodiodearray-Detektion im Bereich von $\lambda = 200$ –800 nm. A = Absorbanz, t_{ret} = Retentionszeit, TFA = Trifluoressigsäure.

Da die Verbindungen sehr lichtempfindlich sind, wurden alle Schritte von der Inkubation über die Extraktion bis zur Chromatographie unter Lichtausschluß und Kühlung (4 °C) durchgeführt: Die unter axenischen Bedingungen^[10] kultivierten Plasmodien werden zunächst mit einem Gemisch aus Aceton, Methanol, Essigsäureethylester und Chloroform (3/2/1/1) vollständig extrahiert. Durch Verteilung zwischen *n*-Hexan und Methanol/Wasser (9/1) werden lipophile Bestandteile entfernt. Dann wird die wässrige Phase eingeeignet, der Rückstand erneut in Wasser gelöst und die Lösung mit Chloroform extrahiert. Der Chloroform-Extrakt wird an

[*] Dr. B. Steffan, Dr. A. Nowak

Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-80333 München
Fax: (+49) 89-5902-483
E-mail: bst@org.chemie.uni-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 369) unterstützt. Wir danken Dr. W. Spahl für die Aufnahme der Massenspektren.