

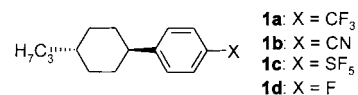
- 1997, 53, 8739–8750; c) S. R. LaBrenz, J. W. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1655–1656.
- [5] a) Y. Cheng, T. Suenaga, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1813–1814; b) R. Boyce, G. Li, H. P. Nestler, T. Suenaga, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7955–7956; c) H. P. Nestler, *Mol. Diversity* **1996**, 2, 35–40.
- [6] M. D. Weingarten, K. Sekanina, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9112–9113.
- [7] a) F. Garcia-Tellado, S. Goswami, S.-K. Chang, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7393–7394; b) F. Garcia-Tellado, J. Albert, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1761–1762.
- [8] a) A. Furka, F. Sebestyen, M. Asgedom, G. Dibo, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1991**, 36, 487–493; b) K. S. Lam, S. E. Salmon, E. M. Hersh, V. J. Hruby, W. M. Kazmierski, R. J. Knapp, *Nature* **1991**, 354, 82–84.
- [9] Verwandte Ansätze mit 4-Alkoxy-2,5-diaminopyridinen: a) D. G. Markees, V. C. Dewey, G. W. Kidder, *J. Med. Chem.* **1968**, 11, 126; b) B. Feibush, A. Figueroa, R. Charles, K. D. Onan, P. Feibush, B. L. Karger, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3310–3318; c) M. Kotera, J.-M. Lehn, J.-P. Vigneron, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 197–199.
- [10] S. Rajeswari, R. J. Jones, M. P. Cava, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 5099–5102.
- [11] L. A. Carpino, D. Sadat-Aalae, H. G. Chao, R. H. DeSelms, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9651–9652.
- [12] Wir haben bereits früher festgestellt, daß die Amidbindungen der Diamidopyridine unter schwach basischen Bedingungen hydrolysiert werden können, unter denen normalerweise Methylester hydrolysiert werden: C. P. Waymark, J. D. Kilburn, I. Gillies, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3051–3054.
- [13] a) M. S. Bernatowicz, S. B. Daniels, H. Köster, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4645–4648; b) H. Rink, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 3787–3790.
- [14] DNS-Glu(OtBu)-Ser(OtBu)-Val-OH wurde für die ersten Screening-Versuche verwendet, weil es uns bereits im Labor zur Verfügung stand.
- [15] P. Edman, G. Begg, *Eur. J. Biochem.* **1967**, 1, 80–91. Die Sequenzierung wurde auf dem gepulsten Flüssigphasen-Sequenzierer 477A von Applied Biosystems, on-line-gekoppelt mit dem Phenylthiohydantoin(PTH)-Derivat-Analysator 120A, ebenfalls von Applied Biosystems, durchgeführt.
- [16] P. Sieber, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 2107–2110.
- [17] Die Bindungskonstante wurde aus den Daten berechnet unter Annahme einer 1:1-Bindungsisotherme. Dies geschah mit dem Programm NMRTit HG (A. P. Bisson, C. A. Hunter, J. C. Morales, K. Young, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 845–851), das uns freundlicherweise von Prof. Dr. C. A. Hunter, University of Sheffield, zur Verfügung gestellt wurde.
- [18] Ac-L-Lys(DNS)-D-Ala-D-Ala-OH wurde wegen der biologischen Relevanz als bakterieller Zellwandvorläufer gewählt; siehe H. C. Neu, *Science* **1992**, 257, 1064–1073.

Flüssigkristalle auf der Basis hypervalenter Schwefelfluoride: Pentafluorsulfuranyl als polare Endgruppe**

Peer Kirsch,* Matthias Bremer, Michael Heckmeier und Kazuaki Tarumi

In der letzten Zeit haben sich Aktiv-Matrix-Flüssigkristalldisplays (AM-LCDs, wegen ihres auf Dünnschichttransistoren basierenden Aufbaus auch TFT-LCDs genannt) schnell zur führenden Technologie im Bereich der Flachbildschirme entwickelt.^[1] Um bei der Herstellung von Bildschirmen in großen Stückzahlen Kosten zu sparen, bemüht man sich, die Treiberspannung von AM-LCDs herabzusetzen. In bezug auf die Materialien besteht wegen dieses Trends Bedarf an Flüssigkristallen mit einer höheren dielektrischen Anisotropie ($\Delta\epsilon$), die zur Erzielung eines elektrooptischen Effekts erforderlich ist.^[2, 3]

Der wirkungsvollste Weg, um $\Delta\epsilon$ zu steigern, besteht darin, eine polare Endgruppe mit einem möglichst hohen Dipolmoment zu verwenden. Der gegenwärtige Grenzwert für Materialien, die für die AM-LCD-Technik geeignet sind, wird mit der Trifluormethylgruppe erreicht (z. B. **1a**: $\Delta\epsilon = 8.6$). Un-



glücklicherweise können die wesentlich polareren und nematogeneren Materialien, die auf der Anwesenheit einer terminalen Cyangruppe basieren (z. B. **1b**, PCH-3: $\Delta\epsilon = 21.1$), nicht für AM-LCDs eingesetzt werden. Die Cyangruppe neigt dazu, ionische Verunreinigungen zu solvatisieren,^[4] was zu einer niedrigen Voltage Holding Ratio^[5] und bei der Bildschirmenanwendung zu sichtbarem Flimmern sowie zu Kontrastverlust führt.

Um die dielektrische Anisotropie ($\Delta\epsilon$) der Materialien weiter zu steigern, kann ein polarer Ring wie 1,3-Dioxan oder 1,3-Dithian eingeführt werden. Fluorsubstituenten in *ortho*-Position zur terminalen Gruppe bewirken ebenfalls einen Anstieg von $\Delta\epsilon$, aber nur auf Kosten eines Abfalls der Klärtemperatur um 30–40 K pro lateralem Fluoratom.^[6, 7] Insbesondere bei polaren Zweiring-Verbindungen führt dies zu nicht hinnehmbar niedrigen Klärpunkten.

[*] Dr. P. Kirsch, Dr. M. Bremer, Dr. M. Heckmeier, Dr. K. Tarumi
Merck KGaA, Liquid Crystals Division
D-64271 Darmstadt
Fax: (+49) 6151-72-2593
E-mail: peer.kirsch@merck.de

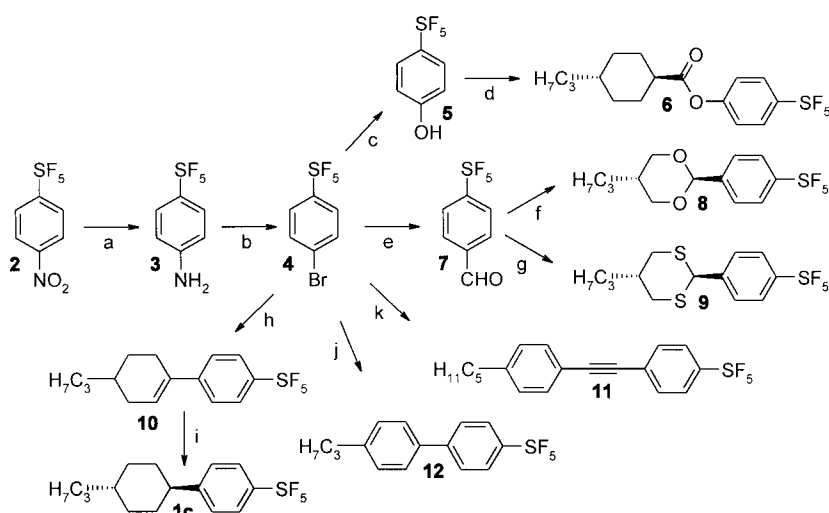
[**] Wir danken A. Hahn und A. Ruhl für die experimentelle Unterstützung und Dr. J. Krause, J. Haas und H. Heldmann für die Bestimmung der physikalischen Daten der neuen Substanzen. Für die Röntgenstrukturanalyse schulden wir Dr. K. Merz (Anorganische Chemie I, Universität Bochum) Dank. Ein Teil dieser Arbeit wurde unter der Aufsicht der Association of Super-Advanced Electronics Industries (ASET) im Rahmen des R&D-Programms des japanischen Ministeriums für Außenhandel und Industrie (MITI) durchgeführt, das von der New Energy and Industrial Development Organization (NEDO) unterstützt wurde. Das deutsche Bundesministerium für Bildung und Forschung (01 B 621/1) stellte zusätzliche Unterstützung bereit.

Den technologischen Trend zu niedrigen Treiberspannungen vorausahnend und ihm folgend, konzentrierten wir uns auf die Identifizierung und Bewertung neuer, stärker polarer Endgruppen, die für die AM-LCD-Technologie geeignet sind und keine laterale Fluorierung benötigen, um annehmbar hohe dielektrische Anisotropien ($\Delta\epsilon$) zu erreichen. Unser Interesse konzentriert sich besonders auf Zweiring-Verbindungen mit niedriger Rotationsviskosität (γ_1).^[3] Andere Voraussetzungen für praktische Anwendungen im Display-Bereich sind hohe chemische und photochemische Stabilitäten der flüssigkristallinen Materialien.

Besonders interessant als hochgradig polare Kopfgruppe in Flüssigkristallen ist die Pentafluorsulfuranylgruppe.^[8] Gegenüber hydrolytischen Agentien ist diese funktionelle Gruppe bekanntermaßen auch bei erhöhten Temperaturen sogar noch stabiler als die Trifluormethylgruppe. Außerdem deutet das Dipolmoment μ von Pentafluorsulfuranylbenzol^[9] von 3.44 D (Trifluormethylbenzol: 2.60 D) an, daß es möglich sein sollte, Flüssigkristalle mit sehr hohen dielektrischen Anisotropien darauf aufzubauen. Eine semiempirische Rechnung^[10] (PM3) am 4-(Propylcyclohexyl)pentafluorsulfuranylbenzol **1c** ergab einen $\Delta\epsilon_{PM3}$ -Wert von 22.2, der sogar den des eine Cyangruppe tragenden PCH-3 übertrifft.

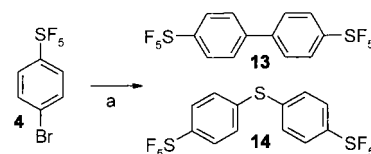
Die Chemie von Pentafluorsulfuranylbenzolderivaten wurde erstmals zu Beginn der sechziger Jahre von W. A. Sheppard eingehend studiert,^[9] und ihre Eignung für Flüssigkristalle war Gegenstand einer vorläufigen Untersuchung in unserer Gruppe Ende der achtziger Jahre.^[11] Diese Studien wurden durch die unbequeme Synthese von Pentafluorsulfuranylbenzolderivaten behindert, die auf einer zweistufigen Reaktion aromatischer Disulfide mit Silberdifluorid im stark Ozongefährdenden Lösungsmittel 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan („Freon 113“) basiert. Die kürzliche Einführung der direkten Fluorierung deaktivierter aromatischer Disulfide machte die Vorstufe **2** in Kilogramm-Mengen kommerziell zugänglich.^[12] Dies erlaubte es uns schließlich, ein geeignetes Syntheseverfahren zu entwickeln, die sich von der Pentafluorsulfuranylfunktion ableitenden Flüssigkristalle systematisch zu untersuchen und sie mit konventionellen Cyan- und Fluor-funktionalisierten Materialien zu vergleichen.

Die Synthese aller Pentafluorsulfuranyl-substituierter Flüssigkristalle erfolgte ausgehend von 4-Nitropentafluorsulfuranylbenzol **2**, das zum Anilin **3** hydriert und anschließend unter Sandmeyer-Bedingungen in das Bromid **4** überführt wurde (Schema 1).^[9b] **4** ist ein vielfältiger Synthesebaustein, der, entweder direkt oder über den Aldehyd **7** oder das Phenol **5**, leicht in viele verschiedene Flüssigkristalle überführt werden kann.^[13] Die neu hergestellten Verbindungen hatten eine Reinheit von mindestens 99.5 %, wie durch GC oder HPLC festgestellt wurde.



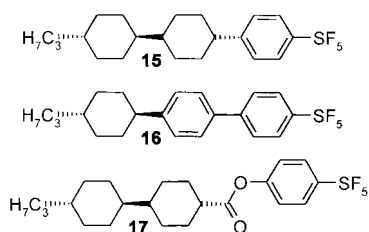
Schema 1. Synthese von Pentafluorsulfuranyl-funktionalisierten Zweiring-Flüssigkristallen: a) H_2 , 5 % Pd/C, THF; b) 1. HBr, $NaNO_2$; $-5^\circ C$; 2. CuBr; Raumtemperatur $\rightarrow 80^\circ C$ (46 %); c) 1. *t*BuLi, Et_2O ; $-70^\circ C$; 2. $B(OMe)_3$; $-70 \rightarrow -20^\circ C$; 3. HOAc, H_2SO_4 , H_2O_2 (30 %); $-20 \rightarrow 35^\circ C$, 1 h (58 %); d) 4-Propylcyclohexylcarboxylchlorid, Pyridin, 0.1 Äquivalente Dimethylaminopyridin, CH_2Cl_2 (24 %); e) 1. *t*BuLi, Et_2O ; $-78^\circ C$; 2. *N*-Formylpiperidin; $-40^\circ C \rightarrow$ Raumtemperatur (76 %); f) 2-(Trimethylsiloxymethyl)-1-trimethylsiloxypentan, kat. Me_3SiOTf , CH_2Cl_2 ; $-78^\circ C$, 30 min (67 %); g) 2-Thiomethylpentan-1-thiol, $BF_3 \cdot Et_2O$; Raumtemperatur, 1 h (28 %); h) 1. *t*BuLi, Et_2O ; $-78^\circ C$; 2. 4-Propylcyclohexanon; $-78^\circ C \rightarrow$ Raumtemperatur; 3. kat. TsOH, Toluol; azeotrope Entfernung des Wassers (55 %); i) H_2 , 5 % Pd/C, THF (25 % reines *trans*-Isomer); j) 4-Propylphenylboronsäure, kat. $[Pd(PPh_3)_4]$, Toluol, 2N NaOH; Raumtemperatur, 2 d (23 %); k) 1-Ethynyl-4-propylbenzol, kat. $[Pd(PPh_3)_4]$, Pyrrolidin; Raumtemperatur, 18 h (33 %).

Die einzige unerwartete Schwierigkeit bei den Synthesen war die Empfindlichkeit von **4** gegenüber *n*-Butyllithium. In Sheppards Originalarbeit^[9b] werden keine wesentlichen Nebenreaktionen beschrieben, die unter Grignard-Bedingungen ablaufen könnten. Dennoch führten unsere Versuche, **4** mit *n*-Butyllithium zu metallieren, sogar bei $-78^\circ C$ sofort zu einer Dunkelfärbung der Lösung. Nach der Aufarbeitung wurden nur die Produkte **13** und **14** isoliert (Schema 2). Offensichtlich ging die Pentafluorsulfuranylgruppe, die Schwefel in seiner höchsten Oxidationsstufe enthält, eine Redoxreaktion ein. Glücklicherweise konnte das Problem dadurch gelöst werden, daß *tert*-Butyllithium verwendet wurde, welches zu keinen unerwünschten Nebenreaktionen führte.



Schema 2. Bei der Reaktion von **4** mit *n*BuLi isolierte Produkte: a) *n*BuLi, THF; $-78^\circ C$ (**13**: 6 %, **14**: 4 %).

Um den Einfluß der Pentafluorsulfuranylgruppe auf das tatsächliche, nicht nur das extrapolierte, Mesophasenverhalten der typischen Kernstrukturen von Flüssigkristallen zu untersuchen, synthetisierten wir auch die Dreiring-Verbindungen **15–17**.^[13] Wegen ihrer hohen Klärpunkte haben fluorierte Dreiring-Flüssigkristalle eine viel stärkere Tendenz, Mesophasen zu bilden, als Zweiring-Verbindungen.^[14] Zu



unserer Überraschung waren die experimentell bestimmten dielektrischen Anisotropien der erstmals hergestellten Pentafluorsulfuranylderivate (**1c**: $\Delta\epsilon_{\text{exp}} = 12.0$) viel kleiner als die Werte, die wir mit unserer ansonsten sehr zuverlässigen Methode vorhergesagt hatten^[10] (**1c**: $\Delta\epsilon_{\text{PM3}} = 22.2$). Auch wenn wir unserem ursprünglichen Anspruch nicht in vollem Umfang gerecht werden konnten, so lassen die physikalischen Daten (Tabelle 1) doch erkennen, daß Pentafluorsulfuranyl enthaltende Flüssigkristalle die am stärksten polare Klasse von Flüssigkristallen darstellen, die für die AM-LCD-Technik

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der Pentafluorsulfuranylderivate und einiger ausgewählter konventioneller fluorierter Flüssigkristalle.^[a]

Substanz	(Meso)phase	$T_{\text{N,extr}}$ [°C]	$\Delta\epsilon$	Δn	γ_1 [mPas]
1a	C 22 I	−90.0	8.6 ^[b]	0.036 ^[b]	–
1b	C 45 N 46.1 I	10.1	21.1	0.136	116
1c	C 11 I	−96.8	12.0	0.087	133
1d	C 31 I	−54.0	4.3 ^[b]	0.1 ^[b]	–
6	C 70 I	−31.6	12.4	0.091	–
8	C 69 I	−79.9	20.3	0.091	145
9	C 93 I	−66.4	22.3	0.096	–
10	C 29 I	−84.9	14.2	0.124	–
11	C 68 I	−16.8	16.4	0.224	–
12	C 68 I	−84.5	15.8	0.161	–
15	C 121 I	97.8	11.6	0.094	612
16	C 109 N (87.8) I	94.8	14.3	0.154	442
17	C 90 N 152.8 I	132.9	12.3	0.087	–

[a] Klärpunkte ($T_{\text{N,extr}}$), dielektrische Anisotropien ($\Delta\epsilon$), Werte der Doppelbrechung (Δn) und Rotationsviskositäten (γ_1) wurden auf der Basis der Merck-Flüssigkristallmischung ZLI-4792 extrapoliert.^[14] C = kristallin, N = nematisch, I = isotrop. Die Zahlen in Klammern zeigen monotrope Phasenumwandlungen an. [b] Wert aus ZLI-1132 extrapoliert.

nologie geeignet ist. Die dielektrische Anisotropie kann sogar noch — einhergehend sogar mit einem geringem Anstieg des Klärpunktes — erhöht werden, wenn im Phenylcyclohexanderivat **1c** der Cyclohexanring durch eine 1,3-Dioxan- (**8**: $\Delta\epsilon_{\text{exp}} = 20.3$) oder eine 1,3-Dithian-Einheit (**9**: $\Delta\epsilon_{\text{exp}} = 22.3$) ersetzt wird. Die Polaritäten von **8** und **9** liegen sogar in dem Bereich der Werte von typischen Cyan-funktionalisierten Verbindungen wie **1b** (PCH-3). Die Trifluormethyl-substituierten Flüssigkristalle sind etwas weniger polar als die Pentafluorsulfuranylderivate.

Eine weniger vorteilhafte Eigenschaft der auf Pentafluorsulfuranylgruppen basierenden Flüssigkristalle ist ihre verhältnismäßig hohe Rotationsviskosität (γ_1), die im Bereich der Werte der Cyan-funktionalisierten Materialien liegt (**1c** im Vergleich zu **1b**). Im Hinblick auf die technische Anwendung sind die relativ hohen Schmelzpunkte der meisten der neuen Materialien ein weiterer Nachteil.

Warum sind die vorhergesagten dielektrischen Anisotropien so viel größer als die experimentellen Werte? Eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **8**^[15] sollte uns helfen, die möglichen Ursachen aufzudecken und eine zuverlässigere Vorhersagemethode zu entwickeln. Die Struktur der Verbindung im Kristall (Abbildung 1) läßt erkennen, daß die

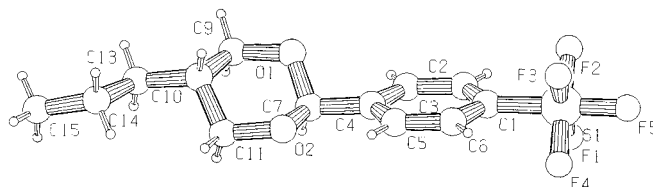


Abbildung 1. Struktur von **8** im Kristall.^[15] Ausgewählte Abstände und Winkel: siehe Tabelle 2.

äquatorialen Fluoratome der Pentafluorsulfuranylgruppen gestaffelt zu den *ortho*-Wasserstoffatomen des Benzolrings stehen, so daß sich lokal eine C_{2v} -Symmetrie ergibt. Der einzige bedeutsame Unterschied zwischen der Geometrie des Moleküls in der PM3-optimierten gegenüber der Struktur im Kristall ist der $C_{\text{ar}}\text{-S-F}_{\text{eq}}$ -Winkel: $\alpha_{\text{PM3}} = 95.6^\circ$; zum Vergleich: $\alpha_{\text{exp.}} = 92.3^\circ$. Zunächst nahmen wir an, daß diese Differenz zu klein sei, um für die zehn Einheiten betragende Abweichung von unserem vorhergesagten $\Delta\epsilon$ -Wert verantwortlich zu sein.

Intuitiv nimmt man an, daß Verbindungen wie **1c** und **8** ihre große dielektrische Anisotropie hauptsächlich aus der einen Schwefel-Fluor-Bindung, die entlang der langen Molekülachse ausgerichtet ist, ableiten.^[2] Die weiteren vier S-F_{eq} -Dipole sind wegen der oktaedrischen Geometrie des hypervalenten Schwefelatoms wie ein Ring in dazu nahezu senkrechter Richtung angeordnet. Daher sollten sie nicht wesentlich zum molekularen Dipolmoment beitragen. Die Elektronegativität (EN)^[16] von Fluor beträgt 4.1, die von Schwefel 2.44 und die von Kohlenstoff 2.5. Nimmt man an, daß der aromatische Teil des Moleküls in beiden Fällen eine ähnliche Polarisierbarkeit aufweist, so sollten sich dementsprechend die Dipolmomente von **1d** (C-F-Dipol; $\Delta\text{EN} = 1.6$; Bindungslänge ca. 136 pm) und **1c** (S-F_{ax}-Dipol; $\Delta\text{EN} = 1.66$; Bindungslänge ca. 158 pm) um nicht mehr als etwa 20 % unterscheiden. Im Gegensatz zu den auf diesem groben Modell basierenden Erwartungen betragen die gemessenen $\Delta\epsilon$ -Werte 4.3 für **1d** und 12.0 für **1c**. Dieser beträchtliche Polaritätsunterschied ist zu groß, als daß er sich durch das Vorhandensein einer einzigen axialen S-F_{ax} -Bindung erklären ließe, auch wenn deren Polarisation aufgrund des hypervalenten Charakters des Schwefels stärker als üblich ist.

Was also ist die Ursache des starken Dipolmoments und der hohen dielektrischen Anisotropie der aromatischen Pentafluorsulfuranylderivate? Wir gingen diese Frage von zwei Seiten an: Unser erstes Ziel war eine verbesserte Strukturvorhersage, vor allem im Hinblick auf den vermutlich empfindlichen $C_{\text{ar}}\text{-S-F}_{\text{eq}}$ -Winkel α . Das zweite Ziel bestand darin, mehr über die Abhängigkeit des molekularen Dipolmoments von α herauszufinden.

Die beste Übereinstimmung zwischen der experimentell bestimmten und einer berechneten Struktur wurde erhalten, wenn die Struktur auf dem HF/6-31G*-Niveau optimiert

wurde.^[17a] Während der C_{ar} -S- F_{eq} -Winkel α nahe beim experimentellen Wert lag, waren die aus den Ab-initio-Rechnungen abgeleiteten Dipolmomente und Polarisierbarkeiten in der Regel viel zu groß ($\mu_{ai} = 6.75$ D, $\Delta\epsilon_{ai} = 33.3$, $\Delta n_{ai} = 0.025$ für **8**). Daher haben wir unter der Voraussetzung, daß die HF/6-31G*-optimierte Struktur von **8** realistisch ist, mit PM3 eine Einzelpunktberechnung vorgenommen, um das Dipolmoment und die Polarisierbarkeiten zu erhalten, die für die Berechnung von $\Delta\epsilon$ und Δn erforderlich sind.^[2, 10] Dieses Vorgehen führte schließlich zu einer guten Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten elektrooptischen Parametern. Somit erhielten wir ein zuverlässiges Rechenmodell für hypervalente Schwefelfluoride (Tabelle 2). Für **1c** sagt eine nach dieser Methode durchgeführte Berechnung einen $\Delta\epsilon_{ber.}$ -Wert von 13.0 und einen $\Delta n_{ber.}$ -Wert von 0.083 vorher, die ebenfalls in hervorragender Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Daten stehen ($\Delta\epsilon_{exp} = 12.0$, $\Delta n_{exp} = 0.087$, siehe auch Tabelle 1).

Tabelle 2. Vergleich von berechneten und experimentell bestimmten Parametern von **8**.^[a]

Parameter	experimentell	PM3//PM3	6-31G*//6-31G*	PM3//6-31G*
$C_{ar}-S$ [Å]	1.8066(18)	1.833	1.799	–
$S-F_{eq}$ [Å] ^[b]	1.5827(13)	1.590	1.583	–
$S-F_{ax}$ [Å]	1.5791(12)	1.609	1.577	–
$C_{ar}-S-F_{eq}$ [°] ^[b]	92.31(7)	95.6	92.57	–
μ [D]	–	7.07	6.75	5.58
$\Delta\epsilon$	20.3	35.9	33.3	21.3
Δn	0.091	0.091	0.025	0.088

[a] Die experimentellen Werte für die interatomaren Abstände und Winkel basieren auf der Röntgenstrukturanalyse; die dielektrische Anisotropie ($\Delta\epsilon$) und die Doppelbrechung (Δn) wurden aus ZLI-4792 extrapoliert.^[14] Die berechneten Daten wurden mit drei verschiedenen Methoden ermittelt: PM3//PM3: Strukturoptimierung, Berechnung der Polarisierbarkeiten und der Dipolmomente mit PM3;^[10] 6-31G*//6-31G*: Strukturoptimierung, Berechnung der Polarisierbarkeiten und der Dipolmomente mit Ab-initio-Rechnungen (HF/6-31G*);^[17b] PM3//6-31G*: Strukturoptimierung mit HF/6-31G*, nachfolgende Einzelpunktberechnungen der Polarisierbarkeiten und Dipolmomente mit PM3, um die elektrooptischen Daten zu erhalten. [b] Durchschnittswerte für alle vier F_{eq} -Atome.

Eine Ab-initio-Modellstudie am Pentafluorsulfuranylbenzol weist auf die Ursache für die drastische Überschätzung der Dipolmomente μ und der $\Delta\epsilon$ -Werte hin, wie sie auf der Basis der PM3-optimierten Strukturen vorhergesagt werden: Das Dipolmoment hängt stark vom C_{ar} -S- F_{eq} -Winkel α ab, der sich in Folge sterischer Einflüsse leicht verändern kann (Abbildung 2). Eine Abweichung vom Wert in der Minimumstruktur (ca. 92.5°) um nur 1° führt zu einem zusätzlichen Dipolmoment von etwa 0.3 D und erfordert im Falle moderater Abweichungen weniger als 1 kcal mol⁻¹. Eine Dichtefunktional(DFT)-Rechnung (B3LYP/6-31G*) sagt etwas geringere Deformationsenergien auch für größere Abweichungen voraus.

In Kombination mit den Kristallstrukturdaten deuten die Rechnungen darauf hin, daß das recht hohe Dipolmoment μ der aromatischen Pentafluorsulfuranylgruppe von zwei Merkmalen abhängt: Zum ersten sorgt ein Herausdrängen der äquatorialen Fluoratome um etwa 2.5° aus der Äquatorialebene heraus für einen zusätzlichen Beitrag zum gesamten

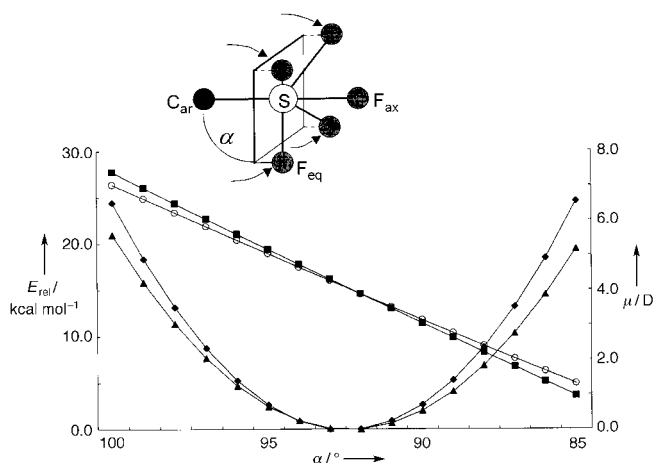


Abbildung 2. Zusammenhang zwischen dem Dipolmoment μ , der Deformationsenergie und dem Deformationswinkel α von Pentafluorsulfuranylbenzol, berechnet mit einer Ab-initio- (HF/6-31G*) und einer DFT-Methode (B3LYP/6-31G*).^[17b] $\blacklozenge = E_{rel}$ nach HF/6-31G*-Rechnung, $\blacktriangle = E_{rel}$ nach B3LYP/6-31G*-Rechnung, $\blacksquare = \mu$ nach HF/6-31G*-Rechnung, $\circ = \mu$ nach B3LYP/6-31G*-Rechnung.

Dipolmoment in Richtung der langen Molekülachse. Zum zweiten sind die S-F-Bindungen wegen der Hypervalenz des Schwefelatoms hochgradig polarisiert.

Im Hinblick auf das Design von Materialien ist es interessant, daß theoretisch die Möglichkeit besteht, das Dipolmoment der Pentafluorsulfuranylgruppe geeignet abzustimmen, indem die über den „weichen“ C_{ar} -S- F_{eq} -Winkel α gebundenen äquatorialen Fluoratome durch spezifischen sterischen Druck der Nachbargruppen in die gewünschte Richtung dirigiert werden.

Die Pentafluorsulfuranylgruppe führt als polare Endgruppe in mesogenen Molekülen zu einer neuen Klasse von Flüssigkristallen, die eine attraktive Kombination aus sehr hoher dielektrischer Anisotropie ($\Delta\epsilon$) und ausreichend hohen (extrapolierten) Klärpunkten bietet. Um die elektrooptischen Eigenschaften der auf hypervalenten Schwefelfluoriden basierenden Flüssigkristalle zu verstehen und vorherzusagen, wurde ein rechnerisches Modell entwickelt. Aufgrund ihrer chemischen Robustheit und ihres polaren, aber lipophilen Charakters weist die Pentafluorsulfuranylgruppe sicherlich auch noch ein Potential als struktureller Bestandteil nicht nur in Flüssigkristallen, sondern auch in Polymeren und Pharmazeutika auf.

Eingegangen am 18. Dezember 1998,
veränderte Fassung am 15. Februar 1999 [Z 12797]

International edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1989–1992

Stichwörter: Flüssigkristalle • Hypervalente Verbindungen • Mesogene • Molecular Modeling • Schwefel

[1] D. Pauluth, T. Geelhaar, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, 45, 9–15.

[2] Die dielektrische Anisotropie ist definiert als $\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$, die Doppelbrechung als $\Delta n = n_{||} - n_{\perp}$; dabei steht \parallel für die Richtung parallel und \perp für die Richtung senkrecht zum Direktor der nematischen Phase, der in etwa der langen Molekülachse entspricht. Der Zusammenhang zwischen $\Delta\epsilon$, dem Dipolmoment μ und dem Winkel β zwischen dem molekularen Dipol und dem Direktor lautet

- wie folgt: $\Delta\epsilon \sim \Delta\alpha - F(\mu^2/2k_B T)(1 - 3\cos^2\beta)S$; dabei ist $\Delta\alpha$ die Anisotropie der Polarisierbarkeit, F der Reaktionsfeldfaktor und S der Ordnungsparameter: a) W. Maier, G. Meier, *Z. Naturforsch. A* **1961**, 16, 262–267; b) D. Demus, G. Pelzl, *Z. Chem.* **1981**, 21, 1–9.
- [3] W. H. de Jeu, *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*, Gordon & Breach, New York, **1980**.
- [4] M. Bremer, S. Naemura, K. Tarumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, 37, L88–L90.
- [5] A. Sasaki, T. Uchida, S. Miyagami, *Jpn. Display '86* **1986**, 62.
- [6] a) K. Tarumi, M. Bremer, T. Geelhaar, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, 27, 423–441; b) E. Bartmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1349–1355.
- [7] Über einen Ansatz, die niedrigen Klärpunkte der polaren fluorierten Flüssigkristalle zu kompensieren, haben wir zuvor berichtet: a) P. Kirsch, K. Tarumi, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 501–506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 484–489; b) P. Kirsch, M. Heckmeier, K. Tarumi, *Liq. Cryst.* **1999**, 26, 449–452.
- [8] Übersichten zu Pentafluorsulfuranylderivaten: a) D. Lentz, K. Seppelt in *Chemistry of Hypervalent Compounds* (Hrsg.: K. Akiba), Wiley, **1999**, Kap. 10, S. 295; b) R. Winter, G. L. Gard, *ACS Symp. Ser.* **1994**, 555, 128.
- [9] a) W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4751–4752; b) W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3064–3071; c) W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3072–3076.
- [10] a) M. Bremer, K. Tarumi, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 842–848; b) M. Klasen, M. Bremer, A. Götz, A. Manabe, S. Naemura, K. Tarumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, 37, L945–L948.
- [11] V. Reiffenrath, R. Eidenschink, G. Weber (Merck KGaA), DE-B 3721268, **1987** (WO-A 8810251 A1) [*Chem. Abstr.* **1993**, 110, 240329].
- [12] M. P. Greenhall, Beitrag FRx C-2 auf dem 15th International Symposium on Fluorine Chemistry, Vancouver, Kanada, **1997**.
- [13] Einige allgemeine Methoden für die Synthese von Flüssigkristallen: a) E. Poetsch, *Kontakte (Darmstadt)* **1988**, 15–28, zit. Lit.; b) P. Kirsch, E. Poetsch, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 602–605.
- [14] Die anwendungsorientierte Bewertung von Materialien, die wie nahezu alle hochgradig fluorierten Zweiring-Verbindungen keine Mesophasen aufweisen, beschränkt sich auf „virtuelle“ Klärtemperaturen, elektrooptische Parameter und Viskositäten. Diese Daten werden durch Extrapolation von einer standardisierten nematischen Wirtmischung aus erhalten: $T_{N_{\text{extr}}}$, $\Delta\epsilon$, Δn und γ_1 wurden durch lineare Extrapolation ausgehend von einer 10proz. Lösung (nach Masse) in der kommerziell erhältlichen Merck-Mischung ZLI-4792 bestimmt ($T_{N_1} = 92.8^\circ\text{C}$, $\Delta\epsilon = 5.27$, $\Delta n = 0.0964$). Im Falle der reinen Substanzen wurden die Mesophasen durch optische Mikroskopie und die Phasenumwandlungstemperaturen durch DSC (differential scanning calorimetry) ermittelt.
- [15] **8**: Reinheit gemäß HPLC: 99.9%; Schmp. 69°C (*n*-Heptan); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 303 K): $\delta = 0.90\text{--}0.95$ (m, 3H), $1.04\text{--}1.13$ (m, 2H), $1.27\text{--}1.48$ (m, 2H), $2.05\text{--}2.20$ (m, 1H), $3.48\text{--}3.55$ (m, 2H), $4.18\text{--}4.26$ (m, 2H), 5.43 (s, 1H), 7.56 (d, 2H, $J = 10.6$ Hz), 7.75 (d, 2H, $J = 10.6$ Hz); $^{19}\text{F-NMR}$ (280 MHz, CDCl_3 , 303 K): $\delta = 29.8$ (quint, 1F, $J = 155$ Hz), 51.3 (d, 4F, $J = 155$ Hz); MS (EI): m/z : 332 [M^+], 313 [$M^+ - F$]. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Kristallisation aus *n*-Heptan erhalten. Kristallstrukturanalyse von **8**: $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_5\text{O}_2\text{S}$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 7.3426(6)$, $b = 8.8105(7)$, $c = 12.1867(9)$ Å, $\alpha = 80.275(6)^\circ$, $\beta = 79.740(6)^\circ$, $\gamma = 68.448(6)^\circ$, $V = 716.91(10)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.539$ g cm⁻³, $R(F) = 0.0386$ bei 2546 beobachteten unabhängigen Reflexen ($3.42^\circ \leq 2\theta \leq 50.24^\circ$). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-112480“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [16] a) H. O. Pritchard, H. A. Skinner, *Chem. Rev.* **1955**, 55, 745–786; b) A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 17, 215–221; c) J. Hinze, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1968**, 9, 448–485.
- [17] a) Die Berechnungen wurden mit Spartan 5.0 durchgeführt: Wavefunction Inc., 18401 Von Karman Avenue, Suite 370, Irvine, CA 92612; b) für die Berechnungen am Pentafluorsulfuranylbenzol wurde Gaussian 94 verwendet: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith,

G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Pittsburgh PA, **1995**.

Eine formale asymmetrische Synthese von (+)-Anatoxin-a durch enantioselektive Deprotonierung eines Achtrings**

Varinder K. Aggarwal,* Paul S. Humphries und Ashley Fenwick

Anatoxin-a **1** ist ein wirksames niedermolekulares Neurotoxin aus den giftigen Blüten der filamentösen Süßwasser-Blaualge *Anabaena flos-aquae* und hat zu tödlichen Vergiftungen bei Wildtieren in Nordamerika und Europa geführt.^[1] Anatoxin-a hat großes Interesse in der Synthese auf sich gezogen,^[2] besonders wegen seiner hohen agonistischen Aktivität an Acetylcholinrezeptoren,^[3] aber auch wegen seines ungewöhnlichen 9-Azabicyclo[4.2.1]nonan-Gerüsts. Wir beschreiben hier eine kurze formale asymmetrische Synthese dieses Naturstoffs, die auf einer enantioselektiven Deprotonierung eines Cyclooctanons durch ein chirales Lithiumamid beruht (Schema 1).

Die Retrosynthese von (+)-Anatoxin-a **1** ist in Schema 1 gezeigt. Das azabicyclische Keton **2** wurde bereits von Rapoport et al.^[4] in **1** umgewandelt und könnte möglicherweise aus **3** durch intramolekulare konjugierte Addition der Aminogruppe erhalten werden. Über eine Stille-Reaktion wäre das Enon **3** aus dem Vinylphosphat **4** zugänglich, das seinerseits aus dem Keton **5** erhältlich wäre. Einer der Schlüsselschritte dieser Synthese ist die enantioselektive Deprotonierung des Cyclooctanons **5**.

Die Desymmetrisierung konformativ fixierter Sechsringer und bicyclischer Systeme wurde in den letzten zehn Jahren gut untersucht. Dabei wurden hohe Werte bei der asymmetrischen Induktion erzielt.^[5] Vor Beginn dieser Arbeit gab es jedoch zur Desymmetrisierung mittlerer und großer Ringe noch keine Arbeiten.^[6] Dies mag an der verbreiteten Vor-

[*] Prof. V. K. Aggarwal, Dr. P. S. Humphries
Department of Chemistry
University of Sheffield
Brook Hill, Sheffield, S3 7HF (Großbritannien)
Fax: (+44) 114-273-8673
E-mail: V.Aggarwal@sheffield.ac.uk

Dr. A. Fenwick
Medicinal Chemistry
SmithKline Beecham Pharmaceuticals
New Frontiers Science Park (North)
Third Avenue, Harlow, Essex, CM19 5AW (Großbritannien)

[**] Wir danken SmithKline Beecham und der Sheffield University für ihre Unterstützung und Dr. Dash Dhanak (SB) für sein Interesse an diesem Projekt.