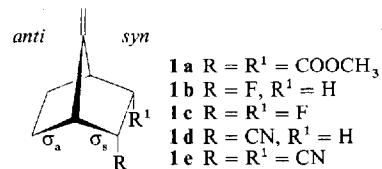


# Elektrostatisch oder Orbital-kontrollierte Seitendifferenzierung von $\pi$ -Elektronensystemen: experimentelle und theoretische Untersuchung elektrophiler Additionen an 7-Isopropylidennorbornane\*\*

Goverdhan Mehta\*, Faiz Ahmed Khan,  
Shridhar R. Gadre\*, Rajendra N. Shirsat, Bishwajit  
Ganguly und Jayaraman Chandrasekhar\*

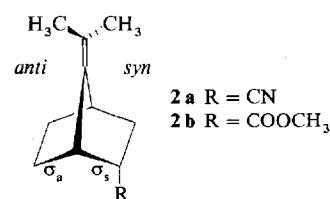
Professor C. N. R. Rao zum 60. Geburtstag gewidmet

Die relative Bedeutung von elektrostatischen und Orbitaleffekten für die Seitendifferenzierungen von  $\pi$ -Elektronensystemen bei nucleophilen und elektrophilen Additionen an trigonal-planar umgebene Kohlenstoffatome wird derzeit intensiv diskutiert<sup>[1-3]</sup>. Wir haben kürzlich über die Addition von Elektrophilen wie  $\text{BH}_3$ , Persäuren oder  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  an *endo*-substituierte 7-Methylennorbornane wie **1a** mit sterisch ununterscheidbaren „ $\pi$ -Seiten“ ( $\pi$ -faces) berichtet<sup>[2]</sup>.



Die beobachtete *syn*-Selektivität steht in Einklang mit dem Cieplak-Modell<sup>[4]</sup>, nach dem sich Elektrophile dem Olefin **1a** von der Seite nähern sollten, die der elektronenreichen  $\sigma_a$ -Bindung gegenüberliegt. Allerdings wurde auf Basis von PM3-Rechnungen an den 7-Methylennorbornyl-Derivaten **1a**, **1c** und ähnlichen Verbindungen vorgeschlagen<sup>[3]</sup>, daß der einleitende Angriff eines geladenen Reagens aufgrund elektrostatischer Faktoren auf der *anti*-Seite stattfindet und erst die sich anschließende nucleophile Addition, beispielsweise von Wasser, zu der beobachteten Stereochemie des Produkts führt. Untersuchungen zur Addition von Dichlorcarben und Halogenium-Ionen an diese Systeme sollten hier weitere Einblicke liefern.

Wir beschreiben nun experimentell beobachtete Seitendifferenzierungen bei Additionen solcher Elektrophile an die 7-Isopropylidennorbornan-Derivate **2**. Daneben interpretieren wir unsere Befunde sowohl anhand von mit ab-initio - Methoden berechneten molekularen elektrostatischen Potentialen (Molecular Electrostatic Potential, MEP) und Elektronendichten als auch anhand von Übergangszustandsenergien, die mit semiempirischen Methoden berechnet wurden. Die Verwendung der Isopropylidengruppe bietet dabei

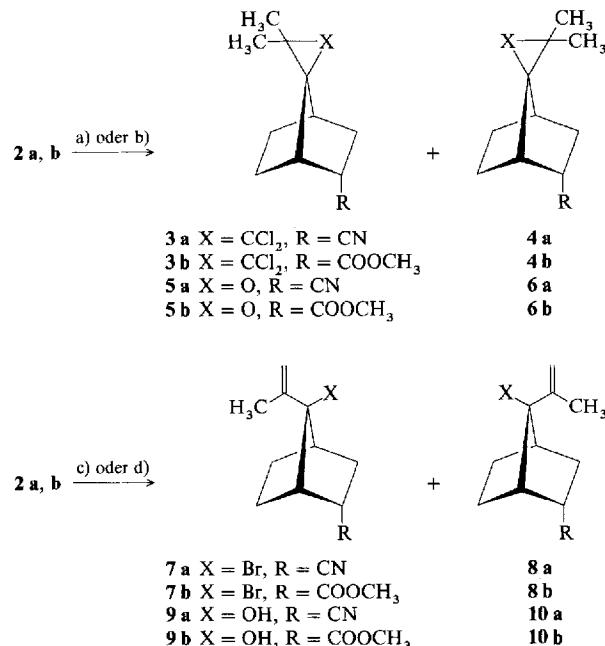


anhand von mit ab-initio - Methoden berechneten molekularen elektrostatischen Potentialen (Molecular Electrostatic Potential, MEP) und Elektronendichten als auch an-

hand von Übergangszustandsenergien, die mit semiempirischen Methoden berechnet wurden. Die Verwendung der Isopropylidengruppe bietet dabei

deutliche Vorteile: Mit diesem Substituenten und seiner im Vergleich zu der von 1 reaktiveren Doppelbindung können Carben-additionen untersucht werden<sup>[5]</sup>. Im Gegensatz zu 1 ist es zudem wahrscheinlich, daß der elektrophile Angriff an C7 und nicht an C8 stattfindet. Dieser Aspekt ist für die Interpretation der experimentellen Befunde entscheidend. Darüber hinaus sind die mechanistischen Details eines elektrophilen Angriffs an **2** geklärt, und die „sterische Neutralität“ der beiden  $\pi$ -Seiten bleibt gewahrt.

Die 7-Isopropylidennorbornane **2** addieren leicht Singulett-Sauerstoff und Dichlorcarben, reagieren glatt mit Brom(i)-Kationen und lassen sich problemlos epoxidieren. Die Bedingungen für diese Reaktionen sowie die erhaltenen Produkte und Ausbeuten sind in Schema 1 wiedergegeben, die *syn/anti*-Selektivitä-



Schema 1. Elektrophile Additionen an **2**. a)  $\text{Cl}_3\text{COO}^- \text{Na}^+$ , Dimethoxyethan (DME)/Tetrachlorethen,  $\Delta$ , 80–90%; b) *m*-Chlorperbenzoësäure (*m*-CPBA),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0–5°C, 90–95%; c)  $\text{N}$ -Bromsuccinimid, 10proz. wäßriges DME, 95%; d)  ${}^1\text{O}_2$ ,  $h\nu$ , Methylenblau,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , dann  $\text{NaBH}_4$ , MeOH, 75–81%.

ten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Strukturzuordnungen der Diastereomere beruhen auf  ${}^1\text{H}$ - und  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Daten. Dazu wurde speziell die Entschirmung des C2-*exo*-Protons berücksichtigt, die in den *syn*-Additionsprodukten **3**, **5**, **7**, **9** größer ist als in den *anti*-Additionsprodukten **4**, **6**, **8**, **10**<sup>[2, 6, 7]</sup>.

Diese Ergebnisse bestätigen, daß bereits ein einziger elektronenziehender *endo*-Substituent in der Lage ist, Seitendifferenzie-

Tabelle 1. Experimentelle *syn/anti*-Verhältnisse der Additionsprodukte von **2** mit :CCl<sub>2</sub>, *m*-CPBA, Br<sup>+</sup> und  ${}^1\text{O}_2$  [a].

| Verbindung | :CCl <sub>2</sub> |             | <i>m</i> -CPBA |             | Br <sup>+</sup> |                  | ${}^1\text{O}_2$ |             |
|------------|-------------------|-------------|----------------|-------------|-----------------|------------------|------------------|-------------|
|            | <i>syn</i>        | <i>anti</i> | <i>syn</i>     | <i>anti</i> | <i>syn</i>      | <i>anti</i>      | <i>syn</i>       | <i>anti</i> |
| <b>2a</b>  | 78                | 22          | 77             | 23          | 72              | 28               | 78               | 22          |
|            | <b>3a</b>         | <b>4a</b>   | <b>5a</b>      | <b>6a</b>   | <b>7a</b> [b]   | <b>8a</b> [b]    | <b>9a</b>        | <b>10a</b>  |
| <b>2b</b>  | 60                | 40          | 62             | 38          | 59              | 41               | 61               | 39          |
|            | <b>3b</b>         | <b>4b</b>   | <b>5b</b>      | <b>6b</b>   | <b>7b</b> [b]   | <b>8b</b> [b, c] | <b>9b</b>        | <b>10b</b>  |

[a]  ${}^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch in der Reaktionsmischung bestimmt ( $\pm 5\%$ ).

[b] Neigt zur Allylumlagerung. [c] Die Verbindung konnte nicht rein gewonnen werden. Ihre Existenz ergibt sich aber zweifelsfrei aus NMR-Daten.

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre for Development of Advanced Computing (C-DAC), Pune, gefördert. F. A. K., R. N. S. und B. G. danken dem Council of Scientific and Industrial Research (CSIR) für Research Fellowships. G. Gunasekaran danken wir für experimentelle Unterstützung.

rung zu induzieren. Dies führt zu Produkten, die von einer bevorzugt *syn*-facialen elektrophilen Addition herrühren. Diese Resultate bekräftigen unsere früheren Beobachtungen<sup>[2]</sup>. Auch die anfängliche Angriffsrichtung von Brom(i)-Kationen ist bekannt. Da dem elektrophilen Angriff des Bromonium-Ions eine Eliminierung folgt, die zu den Olefinen **7** und **8** führt, spiegelt die Position des Bromatoms in diesen Produkten unmittelbar die Richtung des einleitenden elektrophilen Angriffs wider. Die beobachteten Produktverhältnisse lehren, daß sich sowohl das geladene Elektrophil Br<sup>+</sup> als auch das neutrale Carben :CCl<sub>2</sub> bevorzugt *syn*-facial **2a** und **2b** nähern.

Um die Art der elektronischen Kontrolle der beobachteten Selektivitäten aufzudecken, haben wir eine topographische Analyse der MEP von **1a, b** und **2a, b** auf ab-initio-Niveau (6-31G-Basisatz) unter Verwendung des SCF-Programms INDMOL für Parallelrechner durchgeführt<sup>[8]</sup>. Besonderes Augenmerk lag dabei auf den MEP-Minima, deren Tiefe in der Regel mit der Elektronendichte korreliert. Beide Substanzklassen zeigen eine unsymmetrische Verteilung der MEP um die beiden  $\pi$ -Seiten, wobei der kritische (3, +3)-Punkt einheitlich auf der *anti*-Seite den niedrigeren Wert hat (Tabelle 2). Eine

Tabelle 2. MEP am (3, +3)-Minimum und Elektronendichte am kritischen Punkt der Bindung in Hartree [a].

| Verb. [b] | MEP am kritischen Punkt |             | Elektronendichte am kritischen Punkt der Bindung |            |
|-----------|-------------------------|-------------|--|------------|
|           | <i>syn</i>              | <i>anti</i> | $\sigma_s$                                       | $\sigma_a$ |
| <b>1a</b> | -0.0208                 | -0.0269     | 0.2096   | 0.2174     |
| <b>1b</b> | -0.0270                 | -0.0307     | 0.2121   | 0.2165     |
| <b>1c</b> | -0.0129                 | -0.0202     | 0.2130   | 0.2166     |
| <b>1d</b> | -0.0193                 | -0.0234     | 0.2112   | 0.2169     |
| <b>1e</b> | -0.0012                 | -0.0083     | 0.2116   | 0.2172     |
| <b>2a</b> | -0.0174                 | -0.0222     | 0.2114   | 0.2172     |
| <b>2b</b> | -0.0278                 | -0.0305     | 0.2109   | 0.2171     |

[a] An einem kritischen Punkt eines Skalarfelds  $f$  ist  $\nabla f = 0$ . Die kritischen Punkte werden anhand der Eigenwerte des Hess-Operators unterschieden. Die kritischen Punkte der MEP und der Bindungen sind vom (3, +3)- bzw. (3, -1)-Typ in den Skalarfeldern. Für Einzelheiten der MEP- und Dichtetopographie siehe Lit. [10]. [b] Unter Verwendung von MNDO-optimierten Geometrien. Die Olefineinheiten sind in allen Derivaten nahezu planar.

ähnliche, auf PM3-Niveau berechnete Asymmetrie ist für **1c** als wesentlicher Faktor der Induktion von Seitendifferenzierung bei der Annäherung geladener Elektrophile identifiziert worden<sup>[3]</sup>. Da die MEP-Werte an den kritischen Punkten deutlich weniger negativ als bei typischen C=C-Bindungen sind<sup>[9]</sup>, dürften elektrostatische Einflüsse in den hier diskutierten Verbindungen nicht von vorrangiger Bedeutung für die Induktion der Seitendifferenzierung sein.

Um eine mögliche Beteiligung von Orbitalwechselwirkungen bei der Induktion der Seitendifferenzierung in diesen Additions-partnern zu bestätigen, wurden die unsymmetrischen Donorfähigkeiten der  $\sigma_s$ - und  $\sigma_a$ -Bindungen (siehe Strukturen **1** und **2**) anhand der Elektronendichten am jeweiligen kritischen Punkt der Bindung charakterisiert (Tabelle 2). Bei allen Verbindungen mit elektronenziehenden Substituenten zeigt die  $\sigma_a$ -Bindung einheitlich eine höhere Dichte. Orbitalwechselwirkungen nach dem Cieplak-Modell<sup>[4]</sup> sollten dann zu der beobachteten *syn*-facialen Selektivität führen.

Semiempirische Molekülorbital(MO)-Berechnungen zu den kationischen Bromonium-Zwischenstufen und den Übergangszuständen von Carbenadditionen an **2** eröffnen mehrere zusätzliche Einblicke (Tabelle 3). Geometrieeoptimierung auf PM3-Niveau<sup>[11]</sup> führt zu klassischen Strukturen der Bromonium-Zwi-

Tabelle 3. Berechnete Bildungswärmen [kcal mol<sup>-1</sup>] klassischer Zwischenstufen der Br<sup>+</sup>-Additionen und von Übergangszuständen der CCl<sub>2</sub>-Additionen an **2**.

| Verb.     | Angriffsposition | Br <sup>+</sup> [a] |             | :CCl <sub>2</sub> [b] |             |
|-----------|------------------|---------------------|-------------|-----------------------|-------------|
|           |                  | <i>syn</i>          | <i>anti</i> | <i>syn</i>            | <i>anti</i> |
| <b>2a</b> | C-7              | 228.64              | 229.41      | 91.53                 | 92.37       |
|           | C-8              | 236.29              | 236.55      | 93.17                 | 93.21       |
| <b>2b</b> | C-7              | 109.05              | 109.26      | -23.11                | -22.52      |
|           | C-8              | 115.64              | 115.76      | -21.66                | -21.65      |

[a] PM3-Methode. [b] AM1-Methode.

schenstufen; die cyclischen Formen sind hier keine Minima. Die Rechnungen belegen, daß Br<sup>+</sup> einen Angriff an der C7-Position bevorzugt (6–7 kcal mol<sup>-1</sup> günstiger als C8-Angriff), da hierbei ein weniger gespanntes tertiäres Carbokation gebildet wird. Die berechneten *syn/anti*-Energieunterschiede sind gering. Dennoch sind für **2a** und **2b** die nach *syn*-facialer Addition entstandenen Ionen durchweg stabiler. Dieser Befund steht in Einklang mit den beobachteten Seitendifferenzierungen. Interessanterweise ist die berechnete Präferenz dann größer, wenn C7 und nicht C8 angegriffen wird. Dies gilt insbesondere für **2a** ( $\Delta E[\text{anti-syn}] = 0.8$  (C7) bzw. 0.3 kcal mol<sup>-1</sup> (C8)). A priori würde man ungünstigere elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Bromonium-Ion an der C7-Position und der *syn*-Seite von **2a** erwarten; diese werden jedoch durch eine wirkungsvolle Orbitalstabilisierung unter Beteiligung des (Br-C7)- $\sigma^*$ -MO und der relativ elektronenreichen antiperiplanaren  $\sigma_a$ -Bindung mehr als ausgeglichen.

Die für CCl<sub>2</sub>-Additionen an **2** mit der AM1-Methode<sup>[11]</sup> berechneten Übergangszustandsenergien lassen sich ebenfalls mit der beobachteten Stereoselektivität vereinbaren<sup>[12]</sup>. Da die Least-motion-Trajektorie der Addition eines Carbens an ein Olefin verboten ist<sup>[13]</sup>, ist die Struktur des Übergangszustands ausgesprochen unsymmetrisch. Das Carben bildet effektiv eine Bindung mit einem C-C-C-Winkel von ca. 90° zu einem der beiden Kohlenstoffatome aus. Die Chloratome sind in Richtung des anderen Kohlenstoffatoms geneigt, das die für Carbokationen typische planare Umgebung aufweist. Diese Charakteristika haben deutliche Konsequenzen für die Seitendifferenzierung von **2**. Aufgrund der unsymmetrischen Umgebung der Olefineinheiten wurden für *syn*- und *anti*-Additionen jeweils zwei Sätze von Sattelpunkten erster Ordnung erhalten, die eine stärkere Annäherung des Carbens an C7 bzw. C8 beschreiben. Die energetisch begünstigten Übergangszustände resultieren aus einem CCl<sub>2</sub>-Angriff an der C7-Position. Die neu geknüpfte C-C-Bindung ist infolgedessen für die unsymmetrischen Orbitaleffekte der  $\sigma_a$ - und  $\sigma_s$ -Orbitale stärker empfänglich. Da die Chloratome in den entsprechenden Übergangszuständen zudem nach oben geneigt sind, werden elektrostatische Wechselwirkungen mit der Norbornyleinheit vermieden. Insgesamt ergibt sich daraus eine eindeutige Präferenz für den *syn*-facialen Angriff. Interessanterweise folgt aus den Übergangszuständen bei Angriff der C8-Position nur eine vernachlässigbar kleine Seitendifferenzierung. Offensichtlich halten sich hier Orbitaleffekte und elektrostatische Wechselwirkungen die Waage<sup>[14]</sup>.

Wir haben also nachgewiesen, daß die Seitendifferenzierung bei elektrophilen Additionen an *endo*-substituierte 7-Isopropylidennorbornane von Substituenten an entfernten Positionen kontrolliert wird. Mit ab-initio- und semiempirischen MO-Berechnungen konnten wir zeigen, daß die beobachteten Präferenzen in erster Linie auf Orbitaleffekte zurückzuführen sind.

Eingegangen am 17. Dezember 1993 [Z 6565]

- [1] Einige neuere Arbeiten: A. S. Cieplak, B. D. Tait, C. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4635; J. M. Coxon, D. Q. McDonald, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 3353; M. N. Paddon-Row, Y.-D. Wu, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10638; A. S. Cieplak, K. B. Wiberg, *ibid.* **1992**, *114*, 9226; R. L. Halterman, M. A. McElroy, *ibid.* **1992**, *114*, 980; G. Mehta, F. A. Khan, B. Ganguly, J. Chandrasekhar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1711; B. Ganguly, J. Chandrasekhar, F. A. Khan, G. Mehta, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1734; Y.-D. Wu, Y. Li, J. Na, K. N. Houk, *ibid.* **1993**, *58*, 4625; G. Mehta, G. Gunasekaran, S. R. Gadre, R. N. Shirsat, B. Ganguly, J. Chandrasekhar, *ibid.* **1994**, im Druck.
- [2] G. Mehta, F. A. Khan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 18.
- [3] H. B. Broughton, S. M. Green, H. S. Rzepa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 998.
- [4] A. S. Cieplak, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4540.
- [5] Unter üblichen Bedingungen erwiesen sich **1a** und **1d** gegenüber Dichlorcarben als inert.
- [6] G. Mehta, F. A. Khan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6140.
- [7] Alle neuen Verbindungen wurden spektroskopisch charakterisiert (IR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR) und ergaben korrekte Elementaranalysen.
- [8] R. N. Shirsat, A. C. Limaye, S. R. Gadre, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 445.
- [9] Das auf 6-31G-Niveau berechnete MEP-Minimum von Ethen beträgt -0.0383 Hartree.
- [10] R. N. Shirsat, S. V. Bapat, S. R. Gadre, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *200*, 373; R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules, a Quantum Theory*, Clarendon, Oxford, **1990**, zit. Lit.
- [11] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **1990**, *4*, 1. Die Minimierung der Gradientennorm für Zwischenstufen und Übergangszustände wurde ohne Symmetrieeinschränkungen durchgeführt. Stationäre Punkte wurde durch Frequenzrechnungen charakterisiert. Während Minima überhaupt keine Schwingungen mit imaginärer Frequenz aufweisen, haben Strukturen von Übergangszuständen nur eine Schwingung mit imaginärer Frequenz.
- [12] Die mit AM1- und ab-initio-Methoden (3-21G-Basisatz) optimierten Strukturparameter prototypischer Übergangszustände der CCl<sub>2</sub>-Addition an Ethen sind sehr ähnlich, siehe Lit. [13b]. Wir fanden auch, daß AM1-Übergangszustandsenergien die experimentell beobachteten Seitendifferenzierungen der CCl<sub>2</sub>-Additionen an 8-Methylentricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octane (siehe R. W. Hoffmann, N. Hauel, B. Landmann, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 389) richtig wiedergeben.
- [13] a) R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1475. b) Ab-initio-Rechnungen an Modellsystemen bestätigen die qualitativen Voraussagen: 3-21G: K. N. Houk, N. G. Rondan, J. Mareda, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1563; MP2/6-31G\*: J. F. Blake, S. G. Wierschke, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1919.
- [14] Ab-initio-Rechnungen (3-21G-Basisatz) an den AM1-Übergangszustandsstrukturen für CCl<sub>2</sub>-Additionen an **2a** unterstützen die allgemeinen Schlüsseleigenschaften. Absolutenergien [Hartree] der Strukturen bei *syn*- und *anti*-facialer Addition: -1429.12927 bzw. -1429.12620 für einen C7-Angriff und -1429.12650 bzw. -1429.12433 für einen C8-Angriff. Somit ist ein *syn*-Angriff stärker in den Übergangszustandsstrukturen bevorzugt, die aus einem C7-Angriff resultieren (1.9 vs. 1.4 kcal mol<sup>-1</sup>).

setzung für elektro-optische Effekte. Die meisten der heute produzierten LCDs basieren auf der sogenannten verdrillten nematischen Zelle (twisted nematic cell, TNC)<sup>[2]</sup>. Dazu werden Flüssigkristalle mit einem positiven Wert für die dielektrische Anisotropie ( $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ ) benötigt, was durch Einführung von polaren endständigen Substituenten in das stabförmige mesogene Molekül erreicht werden kann.

Für Anwendungen wie die Deformation aufgerichteter Phasen (engl. electrically controlled birefringence, ECB)<sup>[3]</sup> und Positiv-Kontrast-Guest-Host (GH)<sup>[4]</sup>, eine Technik, bei der geringe Mengen eines Farbstoffs zum Flüssigkristall gemischt werden) besteht darüber hinaus ein Interesse an flüssigkristallinen Materialien mit sehr negativen Werten für  $\Delta\epsilon$ , d. h. großen positiven Werten für  $\epsilon_{\perp}$ . Ein negativer Wert für  $\Delta\epsilon$  kann durch die Einführung von lateralen polaren Substituenten erreicht werden. Dies führt oft zur Bildung von gekippten smektischen C(S<sub>C</sub>)-Phasen<sup>[5]</sup>, die für ferroelektrische Flüssigkristalle (FLC) wesentlich sind<sup>[6]</sup>. Der ideale Substituent sollte sehr polar sein, mit der langen Achse des Moleküls einen Winkel von 90° einschließen und für optimale Schaltgeschwindigkeiten die Viskosität der Substanz nicht erhöhen. Wir lösen dieses Problem mit 2-Fluorpyridinen als Bausteinen für Flüssigkristalle<sup>[7]</sup>. Fluorpyridine können auf zwei Arten 3,6-substituiert sein (**A** und **B**), was zu unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften des entsprechenden Flüssigkristalls führt.



Ausgehend von zwei kommerziell erhältlichen Verbindungen synthetisierten wir eine Reihe neuer Verbindungen mit der 2-Fluorpyridineinheit (Schemata 1 und 2). Schlüsselschritte sind *ortho*-Metallierungen<sup>[8]</sup>, C-C-Verknüpfungen über Palladium-katalysierte Kupplungen mit Arylboronsäuren<sup>[9]</sup> und Substitutionen aromatischer Sulfonylgruppen durch Grignard-Reagentien<sup>[10]</sup>. Die zentrale Zwischenstufe in Schema 2 ist ein Iodpyridin, des leicht durch elektrophile Iodierung zugänglich ist<sup>[11]</sup>. Interessanterweise gelingt mit 2-Chlorpyridinen die Synthese von halogenfreien 3-Alkoxy-pyridinen: Das Chloratom dient dabei nur als dirigierende Gruppe für die Metallierung und wird durch Hydrierung im letzten Schritt entfernt (Schema 2).

Wegen der polaren Substituenten weist das molekulare Dipolmoment von **1** (Tabelle 1) große Komponenten parallel und senkrecht zur Molekülachse auf, d. h. für  $\epsilon_{\perp}$  und für  $\epsilon_{\parallel}$  werden große Werte, für  $\Delta\epsilon$  ein kleiner positiver Wert ermittelt<sup>[12]</sup>. Ersetzt man das endständige Fluoratom durch eine Ethoxygruppe (**2**), sind *beide* dielektrischen Konstanten kleiner und nicht wie erwartet nur  $\epsilon_{\parallel}$ . Das „Umklappen“ des Pyridinrings (**2** → **3**, Tabelle 1) führt zu einem drastischen Anwachsen von  $\epsilon_{\perp}$  und damit zu einem großen negativen Wert für  $\Delta\epsilon$ .

Dieser bemerkenswerte Effekt trat bei den entsprechenden alkylsubstituierten Pyridinen **4** und **5** nicht auf, was darauf hinweist, daß die Sauerstoffatome in **2** und **3** wesentlich sind. Um dieses überraschende Verhalten besser zu verstehen, führten wir semiempirische Modellrechnungen (AM1) durch<sup>[13]</sup>. 2-Fluor-6-methoxy- und 2-Fluor-3-methoxy-pyridin wurden als Modellverbindungen für die polaren Kopfgruppen von **2** und **3** gewählt. Der C-O-C-N- bzw. C-O-C-C-Diederwinkel  $\Theta$  wurde dabei schrittweise zwischen 0 und 180° geändert und jeweils festgehalten, während alle anderen Geometrieparameter in einer Energieminimierung vollständig optimiert wurden. Die Rech-

## Neue Materialien für Flüssigkristallanzeigen: Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bei 2-Fluorpyridinen \*\*

Volker Reiffenrath\* und Matthias Bremer

Die Entwicklung verbesserter Flüssigkristallanzeigen<sup>[1]</sup> (Liquid Crystal Displays, LCDs), z. B. für die Automobilindustrie, Laptop-Computer oder Fernsehgeräte, ist eine interdisziplinäre Herausforderung für die neunziger Jahre. Die heute genutzten Flüssigkristalle sind anisotrope Materialien, die eine dielektrische Konstante parallel ( $\epsilon_{\parallel}$ ) und eine senkrecht ( $\epsilon_{\perp}$ ) zur langen Achse des Moleküls aufweisen. Dies ist eine essentielle Voraus-

[\*] V. Reiffenrath, Dr. M. Bremer  
E. Merck, Liquid Crystal Research  
Frankfurter Straße 250, D-64271 Darmstadt  
Telefax: Int. + 6151/72-2593

[\*\*] Wir danken Dr. U. Finkenzeller für die Bestimmung der physikalischen Parameter der neuen Flüssigkristalle.