

ZUR TRANSANULAREN UND DIREKTEN WECHSELWIRKUNG IN  
4-VERDAZYL[2.2]PARACYCLOPHANEN

Franz A. Neugebauer\* und Hans Fischer

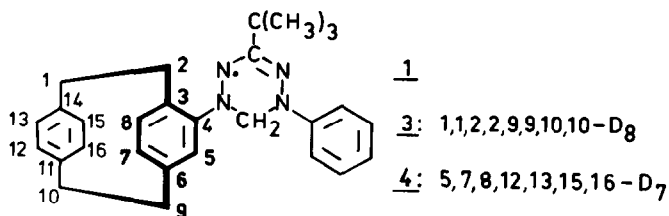
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abt. Organische Chemie  
Jahnstr. 29, D-6900 Heidelberg, West Germany

(Received in Germany 15 July 1977; received in UK for publication 1 August 1977)

Wegen der festgelegten Anordnung der beiden übereinander liegenden Aromaten sind [2.2]Paracyclophane wichtige Modellverbindungen zur Untersuchung von Charge-Transfer-Wechselwirkungen <sup>1)</sup>. Radikal-substituierte [2.2]Paracyclophane (zum Beispiel Nitroxide <sup>2)</sup>) können als gewissermaßen intramolekulare Spinsonden Informationen zur transanularen bzw. direkten Wechselwirkung im Grundzustand liefern <sup>2)</sup>. Schwierigkeiten bei der Zuordnung der Kopplungskonstanten in N-1,N-1'-verknüpften Bisverdazylen mit [2.2]Paracyclophan-Brücken <sup>3)</sup> haben uns veranlaßt, 4-(3-tert-Butyl-5-phenylverdazyl-1-yl)-[2.2]paracyclophan 1 und die deuterierten Derivate 2 - 5 NMR-spektroskopisch <sup>4,5)</sup> zu untersuchen <sup>6)</sup>. Die erhaltenen Daten sind in der Tabelle zusammengestellt.

Die Kopplungskonstanten der tert-Butyl- und der 5-Phenylprotonen in 1 entsprechen innerhalb der experimentellen Fehlergrenze den Werten des 3-tert-Butyl-1,5-diphenylverdazyls <sup>5)</sup>. Durch Vergleich mit diesem Verdazyl lassen sich auch die Kopplungen der H<sub>5</sub>-, H<sub>7</sub>- und H<sub>8</sub>-Protonen zwanglos zuordnen. Alle weiteren deutlichen Kopplungen (> |0.04| G) gehören, wie das selektiv deuterierte Methoxy-Derivat 5 zeigt, eindeutig zu den Methylenprotonen des verdazyl-substituierten Aromaten. Die auffallend große positive Kopplung von 0.76 G ordnen wir dem bezüglich des Verdazyl-Substituenten anti-stehenden H<sub>2,2</sub>-Proton zu. Die weitere vorläufige Zuordnung wurde aufgrund des Vorzeichens getroffen und ist noch durch eine selektive Deuterierung entweder der H<sub>2,2</sub>- oder der H<sub>9,9</sub>-Protonen zu bestätigen. Für die Protonen der über dem verdazyl-substituierten Aromaten fixierten 1,4-Xylylen-Einheit werden, wie 3 und 4 zeigen,

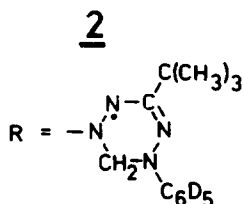
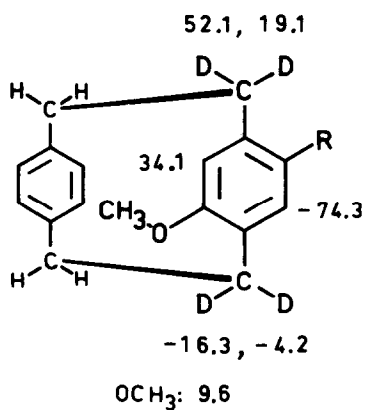
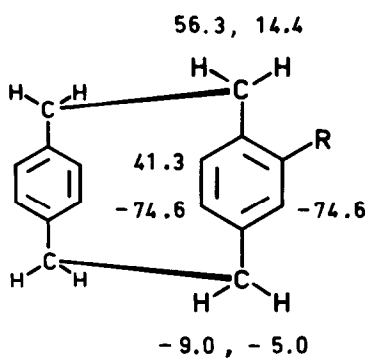
Tab. Paramagnetische H(D)-Verschiebungen  $\delta_p$  und Kopplungskonstanten  $a(H)^a$  der 3-tert-Butyl-1-(4-[2.2]paracyclophanyl)-5-phenylverdazyle 1 - 5



Solvens <sup>b)</sup>	Signalzuordnung	$\delta_p(300K)$ [ppm]	$a(H)^a$ [G]	
<u>1</u> DBNO	[2.2]Paracyclophanyl: H <sub>2,2</sub> <sup>c)</sup>	55.8	0.75	
		13.7	0.19	
	H <sub>5</sub>	-76.8	-1.04	
	H <sub>7</sub>	-76.8	-1.04	
	H <sub>8</sub>	41.2	0.56	
	tert-Butyl: H <sub>C</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8.9	0.12	
	Phenyl: H <sub>O</sub>	-76.8	-1.04	
	H <sub>m</sub>	28.0	0.38	
	H <sub>p</sub>	-82.6	-1.12	
<u>2</u> DBNO	[2.2]Paracyclophanyl: H <sub>2,2</sub> <sup>c)</sup>	56.3	0.76	
		14.4	0.19	
	H <sub>5</sub>	-74.6	-1.01	
	H <sub>7</sub>	-74.6	-1.01	
	H <sub>8</sub>	41.3	0.56	
	CDCl <sub>3</sub>	H <sub>9,9</sub> <sup>c)</sup>	-9.0	-0.12
			-5.0	-0.07
	DBNO	tert-Butyl: H <sub>C</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8.8	0.12
		[D <sub>5</sub> ]Phenyl: D <sub>O</sub>	-76.0	-1.03
		D <sub>m</sub>	28.8	0.39
		D <sub>p</sub>	-81.8	-1.11
	<u>3</u> DBNO	[2.2]Paracyclophanyl: D <sub>1,1,10,10</sub>	2.2 (2D)	0.03
		0.6	0.01	
		-1.8	-0.02	
D <sub>2,2</sub> <sup>c)</sup>		54.8	0.74	
		13.4	0.18	
D <sub>9,9</sub> <sup>c)</sup>		-8.8	-0.12	
	-5.8	-0.08		

<u>4</u>	DBNO	[2.2]Paracyclophanyl: D <sub>5</sub>	-74.0	-1.00
		D <sub>7</sub>	-74.0	-1.00
		D <sub>8</sub>	41.8	0.56
		D <sub>12,13,15,16</sub>	2.6 (2D)	0.03
			-2.3 (2D)	-0.03
<u>5</u>	DBNO	[2.2]Paracyclophanyl: D <sub>2,2</sub> <sup>c)</sup>	52.1	0.70
			19.1	0.26
		H <sub>5</sub>	-74.3	-1.00
		H <sub>7</sub> -OCH <sub>3</sub>	9.6	0.13
		H <sub>8</sub>	34.1	0.46
		D <sub>9,9</sub> <sup>c)</sup>	-16.3	-0.22
			-4.2	-0.06
		tert-Butyl: H <sub>C</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8.2	0.11
		[D <sub>5</sub> ]Phenyl: D <sub>O</sub>	-72.0	-0.97
			D <sub>m</sub>	26.6
	D <sub>p</sub>	-78.3	-1.06	

a) a(H) = 6.51 a(D); b) DBNO = Di-tert-butylnitroxid; c) Vorläufige Zuordnung



5

$\delta_p$  (300 K) in ppm

nur sehr geringe paramagnetische Verschiebungen beobachtet. Ihre Größe ist mit einem relativ großen experimentellen Fehler behaftet, da die Lage der diamagnetischen Bezugsprotonen nur auf  $\pm 1$  ppm angegeben werden kann.

Die NMR-Untersuchung der verdazyl-substituierten [2.2]Paracyclophane ergibt, daß in den hier vorliegenden Beispielen im Grundzustand keine wesentliche transannuläre Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit Protonen der über dem verdazyl-substituierten Aromaten fixierten 1,4-Xylylen-Einheit beobachtet wird, auch keine wesentliche direkte Wechselwirkung mit dem  $H_{15}$ -Proton, das pseudogeminal über dem N-1-Stickstoff des Verdazyl-Substituenten angeordnet ist.

- 
- 1) Orientierungseffekte auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen: H. A. Staab und W. Rebafka, Chem. Ber. (im Druck); M. W. Haenel, A. Flatow, V. Taglieber und H. A. Staab, Tetrahedron Letters 1977, 1733; H. A. Staab und V. Taglieber, Chem. Ber. (im Druck), und dort angegebene Literatur.
  - 2) A. R. Forrester und R. Ramasseul, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1975, 1753.
  - 3) Vorgetragen auf der Chemiedozententagung, 21. - 25. März 1977 in Marburg.
  - 4) E. de Boer und C. MacLean, Mol. Phys. 9, 191 (1965); J. Chem. Phys. 44, 1334 (1966); K. H. Hausser, H. Brunner und J. C. Jochims, Mol. Phys. 10, 253 (1966); R. W. Kreilick, J. Chem. Phys. 45, 1922 (1966).
  - 5) H. Brunner, K. H. Hausser und F. A. Neugebauer, Tetrahedron 27, 3611 (1971).
  - 6) Auf übliche Weise <sup>7)</sup> aus den entsprechenden 4-Amino[2.2]paracyclophanen hergestellt.
  - 7) Vgl.: R. Kuhn und H. Trischmann, Monatsh. Chem. 95, 457 (1964); F. A. Neugebauer, Angew. Chem. 85, 485 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 455 (1973).