

## 6. Konkurrenz von Endoperoxid- und Hydroperoxid-Bildung bei der Umsetzung von Singulett-Sauerstoff mit cyclischen, konjugierten Dienen

Teil I

von Rudolf Matusch\* und Gerhard Schmidt

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg,  
Marbacher Weg 6, D-3350 Marburg

(21. VII. 88)

---

### Competition of Endoperoxide and Hydroperoxide Formation in the Reaction of Singlet Oxygen with Cyclic, Conjugated Dienes

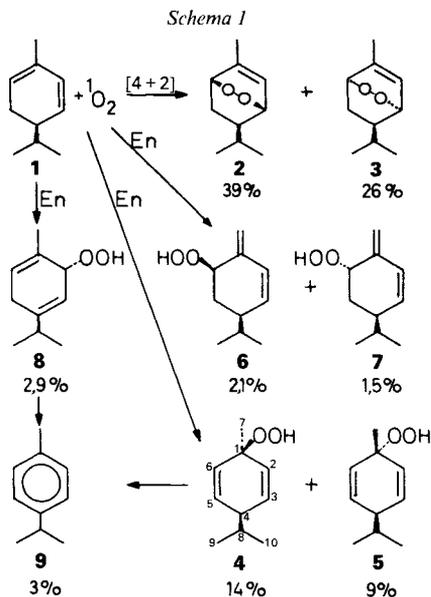
Rose-bengal-sensitized photooxygenation of (–)-(R)- $\alpha$ -phellandrene (**1**) in MeOH at room temperature yielded a complex mixture of products, contrary to previous reports describing *cis*-(3*S*, 6*R*)-epidioxy-*p*-menthene (**2**) and *trans*-(3*R*, 6*S*)-epidioxy-*p*-menthene (**3**) as the only products. The mixture was separated by prep. HPLC (silica gel, pentane/Et<sub>2</sub>O 9:1). Besides the known endoperoxides **2** (yield 39%) and **3** (26%), all those hydroperoxides, which can be deduced from an ene reaction of <sup>1</sup>O<sub>2</sub> with **1**, were isolated, i.e. 4 $\beta$ -*p*-mentha-2,5-dien-1 $\beta$ -yl hydroperoxide (**4**) (14%), 4 $\beta$ -*p*-mentha-2,5-dien-1 $\alpha$ -yl hydroperoxide (**5**) (9%), (2*R*, 4*R*)-*p*-mentha-1(7),5-dien-2-yl hydroperoxide (**6**) (2,1%), (2*S*, 4*R*)-*p*-mentha-1(7),5-dien-2-yl hydroperoxide (**7**) (1,5%) and (1*R*)-*p*-mentha-3,6-dien-yl hydroperoxide (**8**; 1,5%; *Scheme 1*). Furthermore, the constant *cis/trans* ratio for all diastereoisomeric pairs (**2/3**, **4/5**, **6/7**) was striking. With the help of the two possible conformers **1a** and **1b** of the starting material a model of a common first step for endoperoxide as well as for hydroperoxide formation is developed. A photooxygenation at –50° supports this model. The absolute value of the *cis/trans* ratio changes in the same way for the endoperoxides and the hydroperoxides.

---

**Einleitung.** – Die Umsetzung von (–)-(R)- $\alpha$ -Phellandren (**1**) zu den Endoperoxiden **2** und **3** gehört zu den ältesten Reaktionen von Singulett-Sauerstoff (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) mit Dienen [1a] [1b]. Sie wird in zahlreichen Veröffentlichungen zitiert, wobei besonders die quantitative Endoperoxid-Bildung hervorgehoben wird. Überraschend ist aber die Tatsache, dass die Ausbeute an Endoperoxiden lediglich mit 52% [1b] angegeben wird. Weitere Reaktionsprodukte sind nicht beschrieben [2]. Dies war Anlass für uns, obige Reaktion erneut zu untersuchen, wobei neben *p*-Cymen (**9**) alle theoretisch möglichen Hydroperoxide **4–8** entdeckt wurden [2a] [2b] (*Schema 1*).

**Ergebnisse.** – Zur Erzeugung von <sup>1</sup>O<sub>2</sub> bedienten wir uns der überwiegend gewählten Methode der photosensibilisierten Oxidation. Wir verwendeten Bengalrosa als Sensibilisator, eine Na-Dampflampe als Lichtquelle und MeOH als Lösungsmittel. Die Überprüfung des Reaktionsverlaufes erfolgte mittels anal. HPLC anhand der Abnahme des Phellandren-Piks, um einerseits eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten, andererseits aber eventuelle Weiterreaktionen der Produkte zu vermeiden.

Bereits das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des bei Raumtemperatur erhaltenen, mit Pentan ausgeschüttelten Reaktionsgemisches zeigte, verglichen mit den beiden Spektren von **2**



und 3, dass zusätzliche Verbindungen in nicht unerheblicher Menge gebildet wurden (Fig. 1). Die scharfen Signale bei tieferem Feld als dasjenige von CHCl<sub>3</sub> liegen in dem für OOH-Protonen typischen Bereich und verschwanden auf Zugabe von D<sub>2</sub>O.

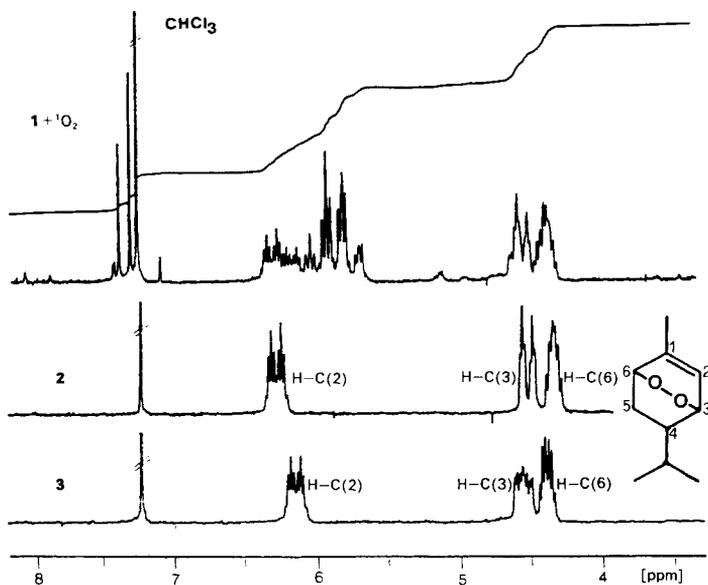


Fig. 1. 90-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktionsprodukte von 1 + <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, 2 und 3 (CDCl<sub>3</sub>)

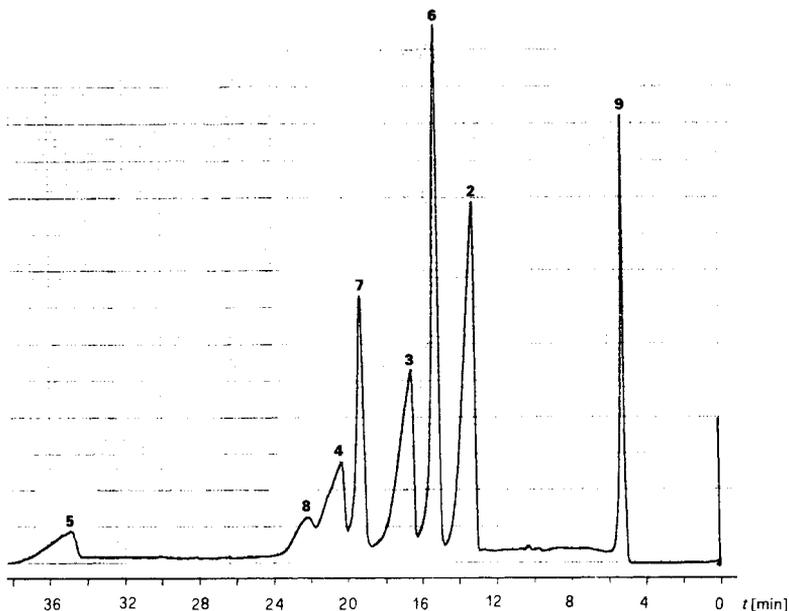


Fig. 2. Präp. HPLC-Trennung der Reaktionsprodukte von **1** +  $^1\text{O}_2$ . Ca. 100 mg; LiChrosorb Si-60 (5  $\mu\text{m}$ ) 25  $\times$  250 mm; Pentan/Et<sub>2</sub>O 9:1, 20 ml/min; Detektion bei 225 nm.

Die Auftrennung des Reaktionsgemisches erfolgte durch präp. HPLC auf Kieselgel mit Pentan/Et<sub>2</sub>O 9:1 (Fig. 2). Chromatographisch bemerkenswert ist, dass von den Diastereoisomerenpaaren **2/3**, **4/5** und **6/7** jeweils das *cis*-Isomere (bezogen auf die räumliche Stellung von OOH- und (i-Pr)-Gruppe) zuerst eluiert wurde. Der (i-Pr)-Rest erschwert in der *cis*-Reihe die Adsorption des Moleküls mit seiner polaren Gruppierung an Kieselgel, während es in der *trans*-Reihe stärkere Wechselwirkungen eingehen kann.

Weiterhin machte sich die Instabilität der Hydroperoxide **4**, **5** und **8** bemerkbar. Diese zerfielen leicht unter Aromatisierung zu *p*-Cymen (**9**), wobei **8** besonders empfindlich war. Diese Zerfälle traten teilweise auch während der HPLC auf. Da *p*-Cymen (**9**) apolarer als **4**, **5** und **8** ist, wurde es kontinuierlich vor ihnen eluiert (s. Grundlinie in Fig. 2).

**Diskussion.** – Schema 1 zeigt die prozentuale Verteilung aller Produkte nach der präp. HPLC-Trennung. Bei den neben den beiden Endoperoxiden **2** und **3** entstandenen Hydroperoxiden **4–8** handelt es sich um alle theoretisch möglichen Produkte einer En-Reaktion von  $^1\text{O}_2$  mit (–)-(*R*)- $\alpha$ -Phellandren (**1**). Es konkurrieren also Endoperoxid-Bildung und Hydroperoxid-Bildung. Sasson und Labovitz beobachteten erstmals bei einem cyclischen, konjugierten Dien eine Hydroperoxid-Bildung durch En-Reaktion statt einer Endoperoxidation [3]. Andere Autoren hatten vorher aus isolierten Spaltprodukten auf die Bildung eines Hydroperoxids geschlossen [4] [5].

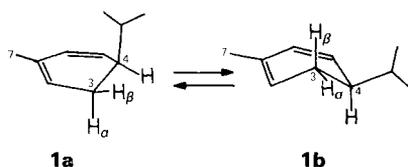
Die hierbei eingesetzten Verbindungen waren jedoch annellierte Systeme mit axialer, angulärer Me-Gruppe, die bei einer Endoperoxid-Bildung in starke Wechselwirkung mit der (O–O)-Brücke (Angriff  $^1\text{O}_2$  *cis* zur Me-Gruppe) bzw. mit der gebildeten Ethen-Brücke (Angriff *trans*) tritt.

Eine tatsächliche Konkurrenz zwischen Endoperoxid-Bildung und En-Reaktion wurde von *Monroe* bei acyclischen Dienen beobachtet [6]. Er folgerte daraus die eventuelle Existenz eines gemeinsamen Zwischenprodukts, z. B. die eines Pereperoxids. Für cyclische *A-cis*-Diene schloss er ausschliesslich auf das Vorliegen einer konzertierten [4 + 2]-Cycloaddition, da er nur Endoperoxide beobachtete.

Unsere Ergebnisse zeigen nun eindeutig, dass bei cyclischen Dienen neben der Bildung von Endoperoxiden gleichzeitig Hydroperoxide durch En-Reaktion entstehen. Darüber hinaus ist aber das konstante *cis/trans*-Verhältnis (bezogen auf die Stellung der Peroxid-Funktion zum (i-Pr)-Rest) von 3:2 sowohl bei den Endoperoxiden **2/3** als auch bei den diastereoisomeren Hydroperoxiden **4/5** und **6/7** auffallend.

*Dreiding*-Modelle zeigen, dass  $\alpha$ -Phellandren zwei verschiedene Konformationen **1a** und **1b** einnehmen kann (*Schema 2*). Das Konformerengleichgewicht liegt zwar bei Raumtemperatur auf der Seite von **1b**, doch ist der Anteil von **1a** nicht unbeträchtlich [7a] [7b] [7c]. Bei einer konzertierten [4 + 2]-Cycloaddition mit  $^1\text{O}_2$ -Angriff von oben stellt die (i-Pr)-Gruppe in **1a** ein erhebliches räumliches Hindernis dar, in **1b** dürfte ihr Einfluss klein sein. Hingegen ist bei  $^1\text{O}_2$ -Angriff von unten kein grosser Unterschied zwischen beiden Konformeren zu erwarten. Deshalb sollte summarisch mehr *trans*-Endoperoxid **3** entstehen. Die beobachtete bevorzugte Bildung des *cis*-Endoperoxids **2** steht somit im Widerspruch zu einer Endoperoxid-Bildung durch konzertierte [4 + 2]-Cycloaddition.

Schema 2



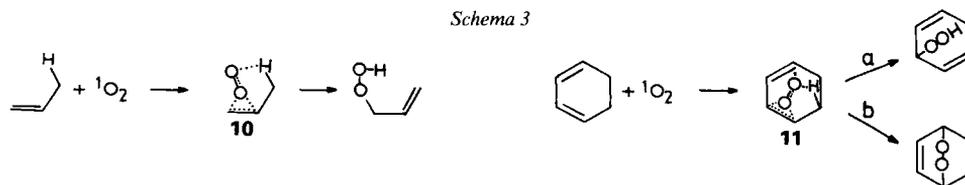
Bei den Hydroperoxiden ist besonders die *cis*-Bevorzugung von **6** gegenüber **7** interessant. Da hier die H-Abstraktion von einer Me-Gruppe erfolgt, wäre unabhängig von der Konformation eine *cis/trans*-Verteilung von 1:1 zu erwarten [8], wenn sich nicht – und das ist zu fordern –  $^1\text{O}_2$  von der Oberseite bevorzugt annähert. Wie kommt nun dieser *cis*-dirigierende Effekt zustande? Entscheidend ist, dass bei einer En-Reaktion  $^1\text{O}_2$  bevorzugt axiale allylische H-Atome abstrahiert, während equatoriale weitgehend unreaktiv sind [9].

Vergleicht man für die Bildung von **4** und **5** die beiden Konformeren **1a** und **1b** auf der 'cis'-Seite, so liegt in **1a** neben der sterisch hindernden (i-Pr)-Gruppe das prinzipiell für eine En-Reaktion geeignete  $\text{H}_\beta\text{-C}(3)$  nur in equatorialer Position vor. Hingegen steht im Konformeren **1b** dieses H-Atom axial. Genau das Umgekehrte gilt auf der 'trans'-Seite für  $\text{H}_\alpha\text{-C}(3)$ : es ist in **1a** axial und in **1b** equatorial.

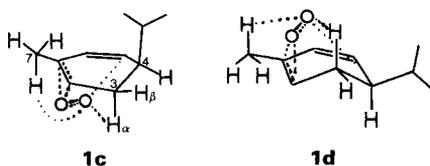
Daher sind wir der Meinung, dass das Konformere **1b** hauptsächlich für die Bildung der *cis*-Produkte und das Konformere **1a** für die der *trans*-Produkte verantwortlich ist. Zur Unterstützung unserer Annahme führten wir die Photooxidation bei  $-50^\circ$  durch. Da das Konformere **1a** das energetisch ungünstigere ist [7c], sollte eine weitere Abnahme an *trans*-Produkten erfolgen. Tatsächlich erhöht sich das *cis/trans*-Verhältnis sowohl bei

den Endoperoxiden als auch bei den Hydroperoxiden von 3:2 auf 2:1. Es stellt sich abschliessend die Frage nach der Art des Zwischenprodukts.

Nach obigen Ausführungen muss das Modell nah an den Mechanismus der En-Reaktion angelehnt sein. Hier wird in der neueren Literatur [10] ein lockerer Komplex **10** (*Schema 3*) vorgeschlagen mit  $^1\text{O}_2$ -Wechselwirkungen zu den olefinischen C-Atomen und dem allylischen, zur Abstraktion anstehenden H-Atom. Wenn, wie im vorliegenden Fall, aus einem Dien sowohl Endo- als auch Hydroperoxide entstehen, dann müssen die Wechselwirkungen des zweiten O-Atoms einmal zum allylischen H-Atom und zum anderen zur zweiten Doppelbindung konkurrieren (s. **11**).



Die Stärke dieser Wechselwirkungen und damit die elektronischen und sterischen Gegebenheiten entscheiden nun, ob *Weg a* (En-Reaktion) oder *Weg b* (Endoperoxid-Bildung) beschriftet wird. Wendet man **11** auf die beiden Konformeren **1a** und **1b** an, so sind neben den Wechselwirkungen, die das zweite O-Atom zum jeweils axialen H–C(3) und der zweiten Doppelbindung eingeht, auch solche zu einem Me-H-Atom möglich (s.



**1c** und **1d**). Damit aber hat man eine Erklärung für das *cis/trans*-Verhältnis der Hydroperoxide **6** und **7**. Da offensichtlich ein Komplex, bei dem das zweite O-Atom drei Wechselwirkungen eingehen kann, günstiger ist als einer mit geringerer Zahl, dirigiert das jeweils axiale H–C(3) und damit das Konformergleichgewicht  $\mathbf{1a} \rightleftharpoons \mathbf{1b}$  auch die Bildung von **6** und **7**.

Nun zur Erklärung der Hydroperoxid-Verteilung: Im Konformer **1a** steht  $\text{H}_\alpha$ –C(3) senkrecht zur Doppelbindungsebene, im Konformer **1b** gilt dies für  $\text{H}_\beta$ –C(3). Zudem ist die Elektronendichte der Doppelbindung an C(1) am grössten. Damit ist die erhöhte Bildung der 2,5-Cyclohexadiene **4** und **5** im Vergleich zu den konjugierten Dienen **6** und **7** zu erklären.

Ein Erstangriff von  $^1\text{O}_2$  an der Doppelbindung zwischen C(5) und C(6) ist zwar weniger begünstigt, findet aber auch statt. Da nur der Angriff von unten unter Abstraktion von H–C(4) eine erfolgreiche En-Reaktion darstellt, wird **8** enantiomerenrein gebildet.

Zur Absicherung der Ergebnisse wurde die Reaktion von (–)-(R)- $\alpha$ -Phellandren (**1**) auch mit anderen Sensibilisatoren und Lösungsmitteln durchgeführt. Reaktionen mit Tetraphenylporphin als Sensibilisator in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Methylenblau in *i*-PrOH zeigen die gleiche Produktverteilung. Um sicherzustellen, dass die Produkte nicht auf radikalischem Wege entstanden sind, wurde die Belichtung unter Zusatz des Radikal-Inhibitors 2,6-Di-(*tert*-butyl)-*p*-cresol [11] vorgenommen. Auch dieser Zusatz hatte keinen Einfluss auf die Produktverteilung. Dass alle Peroxide durch  $^1\text{O}_2$  entstanden sind, zeigte die Einwirkung von  $^3\text{O}_2$ : nach 40 min waren keine autooxidativen Veränderungen mittels HPLC feststellbar. Die Allgemeingültigkeit der Konkurrenz zwischen Endoperoxid-Bildung und En-Reaktion bei cyclischen konjugierten Dienen findet ihre Bestätigung in der Reaktion von  $^1\text{O}_2$  mit  $\alpha$ -Terpinen [2b].

### Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*. Lsgm.: *p.a.*-Qualität; Pentan wurde zusätzlich über eine Kolonne destilliert;  $\text{H}_2\text{O}$  war bidestilliert. Anal. HPLC: Pumpen *Altex-110 A* und *Merck-Hitachi-655*, UV-Detektor *Schöffel SF 770*, anal. Säulen von *Merck (LiChrosorb)* und *DuPont (Zorbax)*. Präp. HPLC: Pumpe *DuPont* Modell 830, UV-Detektor *Schöffel SF 770*, präp. Säule *LiChrosorb Si 60*, 5  $\mu\text{m}$  (Säulenmass 25  $\times$  250 mm), Angabe der Retention als  $k'$ -Wert. Schmp.: Schmelzpunktmikroskop *HM-Lux* mit Mikroskop-Heiztisch 350 (*Leitz*). IR-Spektren: IR-Spektrometer 398 (*Perkin-Elmer*); Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ . NMR-Spektren: *Jeol FX 90*, *Bruker WH 400*; chemische Verschiebung in ppm auf der  $\delta$ -Skala, Kopplungskonstanten  $J$  in Hz. MS ( $m/z$  (rel%)): Massenspektrometer 7070 (*Vacuum Generators*) mit Elektronenstossionisation (70 eV).

2. *Photosensibilisierte Oxidation von (–)-(R)- $\alpha$ -Phellandren (1) bei RT*. Eine Lsg. von 1,25 g (9,2 mmol) **1** (*Fluka*) in MeOH wurde mit 42 mg Bengalrosa B (*Roth*) in einer Fallfilm-Belichtungsapparatur (*Normag*) versetzt und unter ständigem  $\text{O}_2$ -Strom bei RT. mit einer Na-Dampf-Hochdrucklampe (*Osram: NAV-TS 250 W*) belichtet. Der Reaktionsverlauf wurde mit anal. HPLC auf *Zorbax ODS* (MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  9:1) anhand der Abnahme des Piks von **1** überprüft. Nach 40 min Bestrahlung wurde die Lsg. 3mal mit Pentan ausgeschüttelt und der Extrakt eingedampft: 1,28 g Rückstand.  $^1\text{H-NMR}$ : s. *Fig. 1*. Die präp. Auftrennung erfolgte auf *LiChrosorb Si 60* mit Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  9:1 (Fluss 20 ml/min, Detektion bei 229 nm; Aufgabemenge 100 mg, s. *Fig. 2*). Durch den Zerfall von **4**, **5** und **8** während der Chromatographie enthielten alle Fraktionen 1–3% **9**. Die Entfernung von **9** erfolgte auf *LiChrosorb Si 60* mit Pentan/*i*-PrOH 99:1 (Fluss 20 ml/min, Detektion bei 215 nm). Für **6** und **7** wurde dadurch zusätzlich eine vollständige Abtrennung von noch als Verunreinigung von der ersten Trennung vorhandenem **2** bzw. **3** ( $k'(2) = 0,81$ ,  $k'(6) = 2,31$ ,  $k'(3) = 1,07$ ,  $k'(7) = 2,40$ ) erreicht. Für **8** wurde unter obigen Bedingungen die Verunreinigung durch **4** auf etwa 10% herabgesetzt ( $k'(8) = 2,42$ ,  $k'(4) = 2,50$ ).

3. *Photosensibilisierte Oxidation von 1 bei –50°*. Als Reaktionsgefäss diente ein Stutzen mit Schliff, in den ein Tauchrohr eingesetzt wurde. Darin befand sich die Na-Dampf-Hochdrucklampe, die während des Betriebs mit Pressluft gekühlt wurde. Die Begasung der Lsg. von 735 mg (5,4 mmol) **1** und 48 mg Bengalrosa in MeOH mit  $\text{O}_2$  erfolgte durch einen *Teflon*-Schlauch mit Metallfritte. Die gesamte Apparatur wurde in ein 5-l-*Dewar*-Gefäss mit MeOH/Trockeneis getaucht. Bedingt durch die Lampenwärme resultierte eine Reaktionstemp. von  $-50^\circ$ . Nach 30 min war kein **1** mehr vorhanden (HPLC). Die Aufarbeitung der Lsg. erfolgte analog *Exper. 2*: 773 mg Rückstand.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): Integration der olef. Protonen liess für **2/3** ein Verhältnis von 2:1 erkennen, ebenso ergab Integration der OOH-Protonen sowie der Me-Protonen für **4/5** und der OOH-Protonen für **6/7** ein Verhältnis von 2:1.

4. *Photooxidation von 1 mit Tetraphenylporphin (TPP) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$* . Eine Lsg. von 340 mg **1** und 6 mg TPP (*EGA*) in 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde bei RT. unter einem ständigen  $\text{O}_2$ -Strom belichtet. Nach 45 min wurde die Reaktion abgebrochen und die Lsg. eingedampft: 409 mg Rückstand.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz) identisch zu dem in *Exper. 2* erhaltenen.

5. *Photooxidation von 1 mit TPP in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Zusatz von 2,6-Di-(tert-butyl)-p-cresol*. Wie in *Exper. 4* wurden 367 mg (2,7 mmol) **1** mit 6 mg TPP unter Zusatz von 75 mg (0,22 mmol) 2,6-Di(*tert*-butyl)-*p*-cresol (*EGA*) oxidiert: 504 mg Rückstand.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz): ausser den zusätzlichen Signalen des Radikal-Inhibitors keine Veränderung im Vergleich zu den Spektren unter *Exper. 2* und *Exper. 4*.

6. *Photooxidation von 1 mit Methylenblau in i-PrOH*. Eine Lsg. von 421 mg (3,1 mmol) **1** und 55 mg Methylenblau (*Merck*) in *i*-PrOH wurde wie in *Exper. 2* behandelt. 439 mg leicht bläulich gefärbter Rückstand. <sup>1</sup>H-NMR: gleiche Signale und Intensitäten wie in *Exper. 2*.

7. *4β-p-Mentha-2,5-dien-1β-yl-hydroperoxid* (= *1α-Methyl-4β-(1-methylethyl)-2,5-cyclohexadien-1β-yl-hydroperoxide*; **4**). Öl. IR (Film): 3405 (br., OH assoz.); 3030 (CH unges.); 2970, 2935, 2880, 2835 (CH aliph.); 1680 (C=C); 1465 (CH aliph.); 1390, 1370 (gem. CH<sub>3</sub>); 1155, 1080, 850, 840, 740, 705. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): 7,24 (s, OOH); 5,96 (*AA'* von *AA'BB'X*, <sup>3</sup>*J*(3,2) = <sup>3</sup>*J*(5,6) = 10,3, <sup>3</sup>*J*(3,4) = <sup>3</sup>*J*(5,4) = 3,0, <sup>4</sup>*J*(3,5) = 1,9, H-C(3), H-C(5)); 5,76 (*BB'* von *AA'BB'X*, <sup>3</sup>*J*(2,3) = <sup>3</sup>*J*(6,5) = 10,3, <sup>4</sup>*J*(2,4) = <sup>4</sup>*J*(6,4) = 2,0, <sup>4</sup>*J*(2,6) = 1,9, H-C(2), H-C(6)); 2,58 (*m*, <sup>4</sup>*J*(4,2) = <sup>4</sup>*J*(4,6) = 2,0, H-C(4)); 1,89 (*sept. d*, *J* = 6,8, 4,2, H-C(8)); 1,27 (s, CH<sub>3</sub>(7)); 0,93 (*d*, *J* = 6,8, CH<sub>3</sub>(9), CH<sub>3</sub>(10)). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22,5 MHz): 131,8 (C(2), C(6)); 129,1 (C(3), C(5)); 78,0 (C(1)); 42,2 (C(4)); 31,6 (C(8)); 25,2 (C(7)); 19,4 (C(9), C(10)). MS (35°): 153 (1,8), 152 (1,8), 151 (2,4), 150 (2), 134 (23), 119 (100), 95 (33), 92 (28), 91 (53), 77 (21), 43 (41), 41 (36), 39 (24).

8. *4β-p-Mentha-2,5-dien-1α-yl-hydroperoxid* (= *1β-Methyl-4β-(1-methylethyl)-2,5-cyclohexadien-1α-yl-hydroperoxide*; **5**). Weisse Kristalle. Schmp. 26°. IR (CCl<sub>4</sub>): 3540 (OH frei); 3450 (br., OH assoz.); 3030, 2960, 2930, 2870, 2835 (CH aliph.); 1680 (C=C); 1465, 1410 (CH aliph.); 1385, 1370 (gem. CH<sub>3</sub>); 1330, 1155, 1075, 840, 835. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): 7,38 (s, OOH); 6,01 (*AA'* von *AA'BB'X*, <sup>3</sup>*J*(3,2) = <sup>3</sup>*J*(5,6) = 10,3, <sup>3</sup>*J*(3,4) = <sup>3</sup>*J*(5,4) = 3,0, <sup>4</sup>*J*(3,5) = 1,9, H-C(3), H-C(5)); 5,80 (*BB'* von *AA'BB'X*, <sup>3</sup>*J*(2,3) = <sup>3</sup>*J*(6,5) = 10,3, <sup>4</sup>*J*(2,4) = <sup>4</sup>*J*(6,4) = 2,0, <sup>4</sup>*J*(2,6) = 1,9, H-C(2), H-C(6)); 2,71 (*m*, <sup>3</sup>*J*(4,8) = 4,0, <sup>3</sup>*J*(4,3) = <sup>3</sup>*J*(4,5) = 3,0, <sup>4</sup>*J*(4,2) = <sup>4</sup>*J*(4,6) = 2,0, H-C(4)); 1,84 (*sept. d*, <sup>3</sup>*J*(8,9) = <sup>3</sup>*J*(8,10) = 6,8, <sup>3</sup>*J*(8,4) = 4,0, H-C(8)); 1,27 (s, CH<sub>3</sub>(7)); 0,87 (*d*, *J* = 6,8, CH<sub>3</sub>(9), CH<sub>3</sub>(10)). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22,5 MHz): 132,2 (C(2), C(6)); 129,2 (C(3), C(5)); 77,2 (C(1)); 42,3 (C(4)); 31,4 (C(8)); 24,9 (C(7)); 18,6 (C(9), C(10)). MS (35°): 150 (1,6), 134 (26), 119 (100), 95 (22), 91 (42), 43 (27), 41 (20).

9. (*2R,4R*)-*p-Mentha-1(7),5-dien-2-yl-hydroperoxid* (= (*1R,5R*)-5-(1-Methylethyl)-2-methyliden-3-cyclohexen-1-yl-hydroperoxide; **6**). Öl. IR (Film): 3395 (br., OH assoz.); 3035 (CH unges.); 2960, 2935, 2875 (CH aliph.); 1640, 1605 (C=C); 1465 (CH aliph.); 1385, 1370 (gem. CH<sub>3</sub>); 1030, 915, 735. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7,87 (s, OOH); 6,13 (*dd*, *J* = 9,7, 2,4, H-C(6)); 5,71 (*d*, *J* = 9,7, H-C(5)); 5,17 (s, 1 H-C(7)); 4,98 (s, 1 H-C(7)); 4,68 (*dm*, *J* = 11, H-C(2)); 2,25 (*m*, H-C(4)); 2,22 (*dt*, *J* = 11, 4,2, 4,2, H<sub>α</sub>-C(3)); 1,74 (*sept. d*, *J* = 6,8, 5,2, H-C(8)); 1,63 (*q*, *J* = 11, H<sub>β</sub>-C(3)); 0,94 (*d*, *J* = 6,8, CH<sub>3</sub>(9)); 0,92 (*d*, *J* = 6,8, CH<sub>3</sub>(10)). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22,5 MHz): 141,7 (C(1)); 133,3 (C(5)); 128,6 (C(6)); 109,9 (C(7)); 82,5 (C(2)); 42,0 (C(4)); 31,9 (C(8)); 30,1 (C(3)); 19,6 (C(9)\*); 19,2 (C(10)\*). MS (35°): 168 (0,3, M<sup>+</sup>), 152 (3), 151 (4), 150 (36), 135 (13), 134 (22), 109 (26), 108 (67), 107 (57), 95 (20), 92 (88), 91 (100), 81 (48), 80 (21), 79 (74), 77 (49), 53 (29), 43 (59), 41 (60), 39 (39).

10. (*2S,4R*)-*p-Mentha-1(7),5-dien-2-yl-hydroperoxid* (= (*1S,5R*)-5-(1-Methylethyl)-2-methyliden-3-cyclohexen-1-yl-hydroperoxide; **7**). Öl. IR (Film): 3390 (br., OH assoz.); 3080, 3025 (CH unges.); 2955, 2920, 2870 (CH aliph.); 1640, 1600 (C=C); 1460 (CH aliph.); 1385, 1370 (gem. CH<sub>3</sub>); 1015, 1000. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7,73 (s, OOH); 6,13 (*dd*, *J* = 10, 2,5, H-C(6)); 5,80 (*d*, *J* = 10, H-C(5)); 5,15 (s, H-C(7)); 5,13 (s, 1 H-C(7)); 4,67 (*t*, *J* = 3,0, 3,5, H-C(2)); 2,26 (*m*, H-C(4)); 2,17 (*ddd*, *J* = 13,7, 4,9, 3,5, 1,4, H<sub>α</sub>-C(3)); 1,69 H-C(8) (*sept. d*, *J* = 6,8, 5,5, H-C(8)); 1,57 (*td*, *J* = 13,7, 11,5, 3,0, H<sub>β</sub>-C(3)); 0,90 (*d*, *J* = 6,8, CH<sub>3</sub>(9), CH<sub>3</sub>(10)). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22,5 MHz): 139,4 (C(1)); 134,1 (C(5)); 126,7 (C(6)); 116,7 (C(7)); 82,6 (C(2)); 36,9 (C(4)); 31,4 (C(8)); 29,0 (C(3)); 19,2 (C(9), C(10)). MS (35°): 151 (3), 150 (22), 135 (14), 134 (29), 109 (29), 108 (41), 107 (40), 95 (21), 92 (100), 91 (99), 81 (62), 79 (74), 77 (44), 53 (29), 43 (55), 41 (63), 39 (40).

11. *p-Mentha-3,6-dien-2-yl-hydroperoxid* (= *2-Methyl-5-(1-methylethyl)-2,5-cyclohexadien-1-yl-hydroperoxide*; **8**). Öl. IR (Film): 3380 (br., OH assoz.); 3070, 3010 (CH unges.); 2950, 2860, 2800 (CH aliph.); 1680, 1640 (C=C); 1465, 1450, 1435, 1415 (CH aliph.); 1380, 1360 (gem. CH<sub>3</sub>); 1335, 1295, 950, 915, 820. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7,31 (*d*, *J* = 0,7, OOH); 5,85 (br. s, H-C(6)); 5,69 (br. s, H-C(3)); 4,77 (*td*, *J* = 5,7, 3,4, H-C(2)); 2,71 (br. *d*, *J* = 23, H<sub>β</sub>-C(5)); 2,62 (br. *d*, *J* = 23 Hz, H<sub>α</sub>-C(5)); 2,34 (*sept.*, *J* = 6,8, H-C(8)); 1,87 (*m*, CH<sub>3</sub>(7)); 1,08 (*d*, *J* = 6,8, CH<sub>3</sub>(9)); 1,07 (*d*, *J* = 6,8, CH<sub>3</sub>(10)). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22,5 MHz): 147,5 (C(4)); 129,6 (C(1)); 125,3 (C(6)); 115,7 (C(3)); 80,2 (C(2)); 33,8 (C(8)); 20,9 (C(9), C(10)). MS (35°): 168 (0,1, M<sup>+</sup>), 152 (1,4), 151 (3), 150 (29), 135 (94), 134 (26), 119 (100), 91 (39).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) G.O. Schenck, K. Ziegler, *Naturwissenschaften* **1944**, *32*, 157; b) G.O. Schenck, K.G. Kinkel, H.J. Mertens, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *584*, 125.
- [2] a) R. Matusch, G. Schmidt, *Arch. Pharm.* **1987**, *320*, 868; b) R. Matusch, G. Schmidt, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 729; *ibid. Int. Ed.* **1988**, *27*, 717.
- [3] I. Sasson, J. Labovitz, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3670.
- [4] H.C. Barrett, G. Büchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5665.
- [5] M. Moussron-Canet, J.P. Chabaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 245.
- [6] B.M. Monroe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7253.
- [7] a) W. Burgstahler, H. Ziffer, U. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4660; b) A. Moscovitz, E. Charney, U. Weiss, H. Ziffer, *ibid.* **1961**, *83*, 4661; c) H. Ziffer, E. Charney, U. Weiss, *ibid.* **1962**, *84*, 2961.
- [8] K. Gollnick, H.J. Kuhn, in 'Singlet Oxygen', Ed. H.H. Wasserman und R.W. Murray, New York, 1979, S. 326.
- [9] R.W. Denny, A. Nickon, *Org. React.* **1973**, *20*, 133.
- [10] J.R. Hurst, G.B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6854.
- [11] a) C.S. Foote, S. Wexler, W. Ando, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 4111; b) s. [8] S. 307.