

Kolbe-Synthese von 3,11-Dimethyl-2-nonacosanon, ein Sexuallockstoff der Deutschen Hausschabe *Blattella germanica*¹⁾

Wolfgang Seidel und Hans J. Schäfer*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 17. April 1979

3,11-Dimethyl-2-nonacosanon (**5**) wird durch Coelektrolyse von 6-Methyltetracosansäure (**3b**) mit 5-Methyl-6-oxoheptansäure (**4**) synthetisiert. **3b** wird durch Verseifung des entsprechenden Methylsters **3a** gewonnen, der aus 3-Methylheneicosansäure (**2**) durch Coelektrolyse mit Glutarsäure-monomethylester erhältlich ist. Den *sek*-Butylester von **2** liefert die 1,4-Addition von Octadecylmagnesiumbromid an Crotonsäure-*sek*-butylester (**1**). **4** läßt sich durch Alkylierung von Kalium-2-methylacetessigsäure-ethylester mit 4-Brombuttersäure-ethylester über **6** darstellen.

Kolbe Synthesis of 3,11-Dimethyl-2-nonacosanone, a Pheromone of the German Cockroach *Blattella germanica*¹⁾

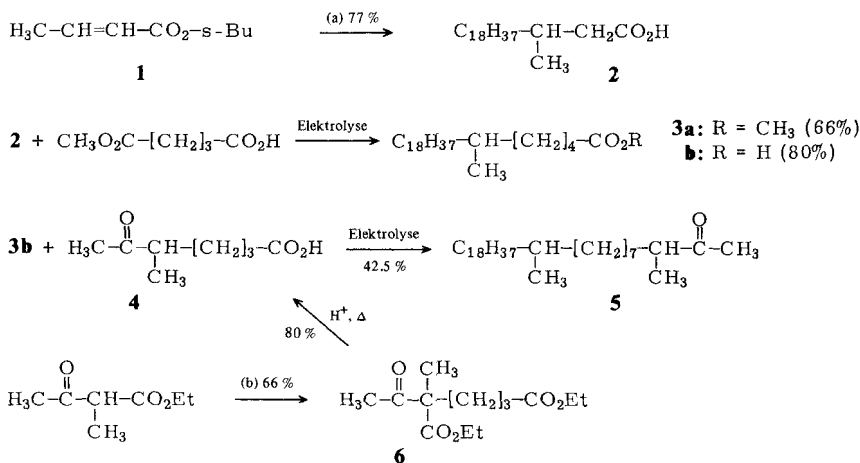
3,11-Dimethyl-2-nonacosanone (**5**) is synthesized by coelectrolysis of 6-methyltetracosanoic acid (**3b**) with 5-methyl-6-oxoheptanoic acid (**4**). **3b** is obtained by hydrolysis of the corresponding methyl ester **3a**, which is prepared from 3-methylheneicosanoic acid (**2**) by coelectrolysis with methyl glutarate. The *sec*-butyl ester of **2** is obtained by 1,4-addition of octadecylmagnesium bromide to *sec*-butyl crotonate (**1**). **4** can be prepared by alkylation of potassium ethyl 2-methyl-acetoacetate with ethyl 4-bromobutyrate via **6**.

Die Deutsche Hausschabe *Blattella germanica* ist ein in Haushalten, öffentlichen Gebäuden, Restaurants, Großküchen und Krankenhäusern vorkommender Nahrungsschädling, der auch an der Verbreitung pathogener Keime beteiligt ist²⁾. Zur Aufhebung der Repellent-Wirkung³⁾ bei ihrer Bekämpfung mit Kontaktinsektiziden bietet sich ein Zusatz des arteigenen Lockstoffes an.

Das zur Anwendung kommende Pheromon ist 1974 isoliert und als 3,11-Dimethyl-2-nonacosanon (**5**) identifiziert worden⁴⁾, welches inzwischen mehrfach als Diastereomeregemisch synthetisiert werden konnte⁵⁾. Durch Darstellung aller Enantiomeren gelang kürzlich die Zuordnung der 3*S*,11*S*-Konfiguration für das natürliche Pheromon⁶⁾. Wir berichten hier über eine Synthese, die als Schlüsselschritte zum Aufbau der Pheromonstruktur die Kolbe-Elektrolyse anwendet (Schema auf S. 452).

Durch 1,4-Addition von Octadecylmagnesiumbromid an Crotonsäure-*sek*-butylester (**1**) und anschließende Verseifung erhält man in 77proz. Ausbeute 3-Methylheneicosansäure (**2**). Die guten Ausbeuten und der ausschließliche 1,4-Angriff werden hier durch Kupfer(I)-chlorid als Katalysator, die sterische Abschirmung des *sek*-Butylesters und durch die Verwendung eines Überschusses an Grignard-Reagenz erreicht⁷⁾. Nach Coelektrolyse von **2** mit einem sechsfachen Überschuß von Glutarsäure-monomethylester an Platinelektroden bei einer Stromdichte von 300–400 mA/cm² erhält man neben

Korksäure-dimethylester, der destillativ abgetrennt wird, in 66proz. Ausbeute 6-Methyl-tetracosansäure-methylester (**3a**). **3a** wird zu **3b** verseift und mit dem dreifachen Überschuß an 5-Methyl-6-oxoheptansäure (**4**) bei 150–200 mA/cm² coelektrolysiert.



(a) 1. C₁₈H₃₇MgBr, CuCl; 2. OH[⊖].

(b) KO-t-C₄H₉, t-C₄H₉OH, Br-[CH₂]₃-CO₂Et.

4 kann in guten Ausbeuten durch Alkylierung von 2-Methylacetessigsäure-ethylester mit 4-Brombuttersäure-ethylester in Kalium-*tert*-butylat/*tert*-Butylalkohol und anschließende saure Verseifung und Decarboxylierung dargestellt werden.

Aus dem Elektrolyserohprodukt gewinnt man nach destillativer Abtrennung des symmetrischen Kolbe-Dimeren von **4** und anschließender Säulenfiltration auf Kieselgel in 42,5proz. Ausbeute das Pheromon **5** als racemisches Diastereomergemisch, dessen spektroskopische Daten mit denen der bereits synthetisierten Diastereomergemische in Einklang stehen^{5c, d, f}.

Diese konvergente Synthese von **5** ist mit vier einfachen Reaktionsstufen und einer Gesamtausbeute von 17% eine vorteilhafte Alternative zu den bereits bekannten⁵), deren Gesamtausbeuten meist kleiner sind und die über mehr, sowie aufwendigere Stufen verlaufen.

Herrn Dr. H. Luftmann sind wir für die Hilfe bei der Interpretation der Massenspektren besonders verbunden. Der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e. V. und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Spektrophotometer 177 der Firma Perkin-Elmer. – Massenspektren: GC/MS-System MAT 111 und Spektrometer SM 1 der Firma Varian. – ¹H-NMR-Spektren: Varian-Geräte T 60 und HA 100, δ-Werte, Tetramethylsilan (TMS) innerer Standard. – Die gaschromatographischen Analysen wurden mit dem Gerät Varian 1440 auf folgenden GC-Säulen durchgeführt: Säule 1: 1.70-m-Glassäule, Säule 2: 40-cm-Glassäule, 4% SE 30 auf Chromosorb W.

Über die zur präparativen Elektrolyse verwendeten Zellen und Geräte siehe Lit.⁸⁾. Alle Lösungsmittel wurden destillativ gereinigt und gegebenenfalls getrocknet. Die Elementaranalysen führte das mikroanalytische Laboratorium Beller in Göttingen aus.

3-Methylheneicosansäure (2): 0.90 mol (21.6 g) Mg-Späne werden in einem 2-l-Kolben bei 200°C unter Stickstoff getrocknet und nach Abkühlen mit 50 ml Ether versetzt. Dann gibt man 20 ml einer Lösung von 0.50 mol (166.5 g) Octadecylbromid in 200 ml absol. Ether hinzu und erwärmt mit dem Fön, bis die Reaktion anspringt. Die restliche Halogenidlösung wird dann unter Rühren so zugetropft, daß der Ether kräftig siedet. Danach wird 1 h unter Rückfluß gekocht, worauf man mit 150 ml absol. Ether verdünnt und 0.2 g Kupfer(I)-chlorid hinzugibt. Bei 0°C wird dann unter kräftigem Rühren eine Lösung von 0.20 mol (28.4 g) Crotonsäure-sek-butylester (1)⁷⁾ in 500 ml absol. Ether sehr langsam im Verlauf von 3 h zugetropft, wobei man in halbstündigen Intervallen jeweils weitere 0.2 g Kupfer(I)-chlorid zufügt. Nach Stehenlassen über Nacht wird mit 500 ml Ether versetzt und die Reaktionslösung auf eine Mischung von 500 g Eis und 300 ml konz. Salzsäure geschüttet. Nach vollständigem Lösen aller Magnesiumsalz-Rückstände wird über Seesand filtriert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit 200 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Dabei gehen bei 0.08 Torr zwischen 90 und 150°C zunächst 52.3 g Octadecan, Schmp. 27–28°C (Lit.⁹⁾ 28.5°C), über. In zwei weiteren Fraktionen werden 83.2 g des bei 180°C/0.08 Torr siedenden 3-Methylheneicosansäure-sek-butylesters aufgefangen, der mit geringen Mengen Octadecylbromid (GC-Säule 2, Nachweis durch Referenz-Substanz) und Hexatriacontan (GC/MS-Identifizierung) verunreinigt ist. Es verbleiben 8.0 g nicht destillierbarer Rückstand. Die beiden Produktfraktionen werden mit 1 mol (56 g) Kaliumhydroxid in 500 ml Methanol 20 h verseift. Die methanolische Lösung wird mit 700 ml gesätt. Bariumhydroxid-Lösung versetzt, das ausfallende Bariumsalz abgenutscht, dieses mit Ether zweimal aufgeköcht, heiß filtriert und gründlich mit Petrolether gewaschen. Das so gereinigte Bariumsalz wird 2 h mit einem Gemisch von 400 ml halbkonz. Salzsäure und 600 ml Ether gerührt. Nach Trennung der klaren Phasen und Abdestillieren des Ethers erhält man 0.154 mol (52.3 g, 77%) **2**, Schmp. 62–63°C (aus Methanol).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 11.5 (s, 1H, CO₂H), 2.05 (m, 2H, CH₂C=O), 1.25 (s, 35H, CH[CH₂]_n), 0.85 (m, 6H, CH₃). — IR (KBr): 3600–3300 (OH), 1695 (C=O), 718 ([CH₂]_n) cm⁻¹. — MS (70 eV): m/e = 340 (100%, M⁺), 325 (9, M⁺ – CH₃), 280 (12, McLafferty), 87 (60, CH(CH₃)-CH₂CO₂H), 60 (25, McLafferty).

C₂₂H₄₄O₂ (340.6) Ber. C 77.58 H 13.02

Gef. C 77.46 H 13.10 Molmasse Ber. 340.3341 Gef. 340.3333

6-Methyltetracosansäure (3b): Die Lösung von 10 mmol (3.4 g) **2** und 60 mmol (8.76 g) Glutarsäure-monomethylester in 50 ml Methanol wird zu 2.8% mit Kaliumhydroxid neutralisiert und an Platinblech-Elektroden bei einer Stromdichte von 300–400 mA/cm² elektrolysiert. Bei pH 8 wird die Elektrolyse abgebrochen, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Petrolether aufgenommen und die Lösung über Na₂SO₄ filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und durch Kugelrohrdestillation fraktioniert: Bei 20 mTorr und 100°C Ofentemperatur erhält man 22 mmol (4.5 g, 75%) Korksäure-dimethylester, der durch gaschromatographischen und massenspektrometrischen Vergleich mit authentischer Substanz identifiziert wird. Zwischen 140 und 170°C gehen 6.6 mmol (2.6 g, 66%) 6-Methyltetracosansäure-methylester (**3a**) über, der nach GC/MS-Analyse leichte Verunreinigungen durch die nicht weiter untersuchten Substanzen mit der vermuteten Konstitution C₁₈H₃₇C(CH₃)=CH₂ (M⁺ = 294) sowie C₁₈H₃₇CH(CH₃)₂ (M⁺ = 296) enthält¹⁰⁾. Sie werden durch Filtrieren über Kieselgel mit Petrolether oder bei der darauffolgenden Verseifung abgetrennt.

6-Methyltetracosansäure-methylester (3a), Schmp. 29–30°C, Sdp. 155°C/0.02 Torr. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.6 (s, 3H, OCH₃), 2.2 (t, 2H, CH₂C=O), 1.25 (s, 41H, [CH₂]_n), 0.85 (m, 6H, CH₃). —

IR (Film): 1732 (C=O), 720 ($[\text{CH}_2]_n$) cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e = 396 (1%, M^+), 320 (20, $\text{M}^+ - 76^{11}$), 143 (10, $\text{CHCH}_3[\text{CH}_2]_4\text{CO}_2\text{CH}_3$), 115 (20, $[\text{CH}_2]_4\text{CO}_2\text{CH}_3$), 74 (100, McLafferty).

Bei 210°C Ofentemperatur erhält man in einer weiteren Fraktion 1.27 mmol (0.75 g, 25%) 19,22-Dimethyltetracontan, Schmp. 62°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.2 (s, 74H, CH_2), 0.95 (t, 12H, CH_3). – IR (KBr): 2955, 2920, 2840 ($\nu\text{C-H}$), 1461, 1368 ($\delta\text{C-H}$), 715 ($[\text{CH}_2]_n$) cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e = 590 (5%, M^+), 575 (25, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 337 (100, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{CHCH}_3[\text{CH}_2]_2\text{CHCH}_3$), 280 (80, $\text{C}_{20}\text{H}_{40}$).

$\text{C}_{42}\text{H}_{86}$ (591.1) Ber. C 85.34 H 14.66

Gef. C 85.27 H 14.69 Molmasse Ber. 590.6729 Gef. 590.6735

Die Elektrolyse wurde mit höheren Substratkonzentrationen und einem Komponentenverhältnis von 1:10 wiederholt. Zur Abführung der Jouleschen Wärme konnte nicht ausreichend gekühlt und gleichzeitig ein Auskristallisieren des Substrats am Kühlmantel verhindert werden. Weitere Versuche unter Verwendung einer im Umlauf betriebenen Elektrolysezelle mit einem Intensivkühler als Wärmeaustauscher brachten jedoch keine Ausbeutesteigerung.

Verseifung von 3a zu 3b: Die Lösung von 5.6 mmol (2.21 g) **3a** und 2 g Natriumhydroxid in 60 ml Methanol und 5 ml Wasser wird 10 h unter Rückfluß gekocht. Dann wird das Methanol abdestilliert, das Rohprodukt mit Ether mehrmals aufgeköcht und abfiltriert. Das so gereinigte Filtrat wird in 200 ml verd. Salzsäure und 200 ml Ether übergeführt und kräftig gerührt. Nach mehrmaliger Extraktion der wäßr. Phase werden die etherischen Phasen eingeeengt. Es verbleiben 4.5 mmol (1.73 g, 80%) reines **3b**, Schmp. 58°C (aus CCl_4).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 11.6 (s, 1H, CO_2H), 2.3 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{C=O}$), 1.3 (s, 41H, CH_2), 0.88 (t, 6H, CH_3). – IR (KBr): 1708 (C=O), 1461 ($\delta\text{C-H}$), 720 ($[\text{CH}_2]_n$) cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e = 364 (10%, $\text{M}^+ - 18$), 346 (30, $\text{M}^+ - 36^{11}$), 340 (75, $\text{M}^+ - 42$), 320 (98, $\text{M}^+ - 62^{11}$), 280 (10, $\text{C}_{20}\text{H}_{40}$), 87 (100, $\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3$).

$\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$ (382.7) Ber. C 78.47 H 13.17 Gef. C 78.56 H 13.10

5-Methyl-6-oxoheptansäure (4): In 120 ml *tert*-Butylalkohol werden 0.20 mol (7.8 g) Kalium durch 4 h Kochen unter Rückfluß zu Kalium-*tert*-butylat umgesetzt. Dann werden bei 50°C 0.20 mol (28.8 g) 2-Methylacessigsäure-ethylester (EGA) hinzugegotropft. Nach vollständigem Auflösen des Kalium-*tert*-butylats werden innerhalb von 2 min 0.22 mol (42.9 g) 4-Brombutter-säure-ethylester zugegeben, dann wird 10 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren von 100 ml *tert*-Butylalkohol und Erkalten der Reaktionsmischung wird mit 80 ml Wasser versetzt und viermal mit 100 ml Ether extrahiert. Die organischen Extrakte werden über Na_2SO_4 getrocknet, der Ether abrotiert und destilliert. Nach einem Vorlauf von nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen gehen bei 1 Torr/120–124°C 13.2 mmol (34.1 g, 66%) 2-Acetyl-2-methyladipinsäure-diethylester (**6**) über. n_D^{25} = 1.4431.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 4.16 (m, 4H, OCH_2), 2.3 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{C=O}$), 2.15 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C=O}$), 1.9–1.5 (m, 4H, CH_2CH_2), 1.35 (s, 3H, $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C=O}$), 1.25 (t, 6H, OCH_2CH_3). – IR (Film): 1725, 1700 (C=O) cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e = 216 (10%, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{C=O}$), 142 (50, $216 - \text{CH}_2 = \text{C}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$), 43 (100, $\text{CH}_3\text{C=O}$).

Die Lösung von 58 mmol (15 g) **6** in einem Gemisch von 100 ml halbkonz. Salzsäure und 100 ml 50proz. Essigsäure wird 24 h unter Rückfluß gekocht. Dann werden die Lösungsmittel abrotiert, der Rückstand wird in 50 ml Wasser aufgenommen und die Lösung dreimal mit 50 ml Ether extrahiert. Nach Waschen der organischen Phase mit Wasser und Trocknen über Na_2SO_4 wird der Ether abgezogen und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Bei 0.05 Torr/130°C Ofentemp. gehen 46.4 mmol (7.33 g, 80%) **4** über. n_D^{25} = 1.4477.

$^1\text{H-NMR}$ (CHCl_3): δ = 11.6 (s, 1H, CO_2H), 2.3 (m, 3H, CHC=O , CH_2CO_2), 2.1 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C=O}$), 1.5 (m, 4H, CH_2CH_2), 1.05 (d, 3H, CH_3). – IR (Film): 3400–2700 (O–H), 1730,

1700 (C=O), 1452 (δ C-H), 1350 (COCH₂-H), 1150 (O-H) cm⁻¹. — MS (70 eV): m/e = 158 (1%, M⁺), 140 (2, M⁺ - 18), 98 (17, McLafferty), 72 (28, McLafferty), 43 (100, CH₃C=O).

C₈H₁₄O₃ (158.2) Ber. C 60.74 H 8.92 Gef. C 60.89 H 8.90

3,11-Dimethyl-2-nonacosanon (**5**): 9.95 mmol (3.8 g) **3b** und 29.8 mmol (4.71 g) **4** werden zu 6% mit Kaliumhydroxid in 60 ml Methanol neutralisiert und bei 150–200 mA/cm² an Platin-Elektroden elektrolysiert. Bei pH 9 wird abgebrochen und das nach Abdestillieren des Methanols erhaltene Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation fraktioniert. Dabei gehen bei 0.03 Torr/150°C Ofentemp. zunächst 7.5 mmol (1.7 g, 50%) 3,10-Dimethyl-2,11-dodecandion über. n_D^{25} = 1.4489. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.4 (m, 2H, CHC=O), 2.05 (s, 6H, CH₃C=O), 1.3 (s, 12H, CH₂), 1.05 (d, 6H, CH₃CH). — IR (Film): 1700 (C=O), 1452 (δ C-H), 1355 (COCH₂-H) cm⁻¹. — MS (70 eV): m/e = 226 (0.3%, M⁺), 155 (12, M⁺ - CHCH₃COCH₃), 72 (90, McLafferty), 43 (100, CH₃C=O).

C₁₄H₂₆O₂ (226.4) Ber. C 74.28 H 11.58 Gef. C 74.47 H 11.47

Danach werden bei 180–250°C Ofentemp. 2.37 g **5** überdestilliert. Es verbleiben ca. 2 g nicht destillierbarer Rückstand, der durch Säulenfiltration mit Petrolether auf Kieselgel gereinigt wird und als das Kolbe-Dimere von **3b**, 19,28-Dimethylhexatetracontan, identifiziert wird. Schmp. (aus CHCl₃) 59–61°C.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.2 (s, 86H, CH₂CH), 0.95 (t, 12H, CH₃). — IR (KBr): 2918, 2850 (νC-H), 1460, 1368 (δ C-H), 718 (CH₂) cm⁻¹. — MS (70 eV): m/e = 674 (1%, M⁺), 659 (9, M⁺ - CH₃), 421 (60, C₁₈H₃₇CHCH₃[CH₂]₈CHCH₃), 280 (100, C₂₀H₄₀).

C₄₈H₉₈ (675.3) Ber. C 85.37 H 14.62 Gef. C 85.25 H 14.81

Das Pheromon **5** wird zunächst durch Filtrieren über eine Kieselgelsäule mit Petrolether als Laufmittel von unpolaren Verunreinigungen befreit und dann mit Petrolether/Essigester (10:1, v/v) eluiert. Ausb. 4.2 mmol (1.9 g, 42.5%), Schmp. (aus Methanol) 30–31°C (Lit.^{5c}) 28–31°C).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.4 (m, 1H, CHC=O), 2.1 (s, 3H, CH₃C=O), 1.25 (s, 49H, CH₂CH), 1.05 (d, 3H, CH₃), 0.85 (t, 6H, CH₃). — IR (Film): 2925, 2858 (νC-H), 1704 (C=O), 1455 (δ C-H) cm⁻¹. — MS (70 eV): m/e = 450 (50%, M⁺), 432 (8, M⁺ - H₂O), 379 (2, M⁺ - 71), 281 (5, C₁₈H₃₇CHCH₃), 72 (100, McLafferty), 43 (77, CH₃C=O).

C₃₁H₆₂O (450.8) Ber. C 82.59 H 13.86

Gef. C 82.62 H 13.71 Molmasse Ber. 450.4800 Gef. 450.4812

Literatur

- 1) Pheromone, 4. Mitteil.; 3. Mitteil.: H. Klüenberg und H. J. Schäfer, Angew. Chem. **90**, 48 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 47 (1978).
- 2) ^{2a}) Brockhaus ABC Biologie, S. 726, Leipzig 1975. — ^{2b}) K. Ogata, I. Tanaka und T. Ogawa, Jap. Sanit. Zool. **26**, 241 (1975).
- 3) M. K. Rust und D. A. Reiersen, J. Econ. Entomol. **70**, 34 (1977).
- 4) R. Nishida, M. Fukami und S. Ishii, Experientia **30**, 978 (1974).
- 5) ^{5a}) R. Nishida, M. Fukami und S. Ishii, Appl. Entomol. Zool. **10**, 10 (1975). — ^{5b}) T. Sato, R. Nishida, Y. Kuwahara, H. Fukami und S. Ishii, Agric. Biol. Chem. **40**, 391 (1976). — ^{5c}) A. W. Burgstahler, L. O. Weigel, W. J. Bell und M. K. Rust, J. Org. Chem. **40**, 3456 (1975). — ^{5d}) M. Schwarz, J. E. Oliver und P. E. Sonnet, J. Org. Chem. **40**, 2410 (1975). — ^{5e}) L. D. Rosenblum, R. J. Anderson und C. A. Henrick, Tetrahedron Lett. **1976**, 419. — ^{5f}) P. Place, M. L. Roumestant und J. Gore, Tetrahedron **1978**, 1931.

- ⁶⁾ K. Mori, T. Suguro und S. Masuda, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3447.
⁷⁾ J. Munch-Peterson, *J. Org. Chem.* **22**, 170 (1957).
⁸⁾ W. Seidel, J. Knolle und H. J. Schäfer, *Chem. Ber.* **110**, 3544 (1977).
⁹⁾ *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Company, 56. Edition 1975 – 1976.
¹⁰⁾ Diese Konstitutionen sind durch Disproportionierung der elektrolytisch erzeugten Radikale zu erklären. S. auch F. Beck, *Elektroorganische Chemie*, S. 227, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1974.
¹¹⁾ Typischer Zerfallsweg von 6-methylsubstituierten Estern, vgl. S. Meyerson und C. C. Leitch, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 56 (1966).

[135/79]