

Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie

Reiner Luckenbach

54.50/3
B422(4)
=10-5(4)

Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie

Vierte Auflage

Viertes Ergänzungswerk

Die Literatur von 1950 bis 1959 umfassend

Herausgegeben vom
Beilstein-Institut für Literatur der Organischen Chemie
Frankfurt am Main

Bearbeitet von

Reiner Luckenbach

Unter Mitwirkung von

Oskar Weissbach

Erich Bayer · Reinhard Ecker · Adolf Fahrmeir · Friedo Giese · Volker Guth
Irmgard Hagel · Franz-Josef Heinen · Günter Imsieke · Ursula Jacobshagen
Rotraud Kayser · Klaus Koulen · Bruno Langhammer · Lothar Mähler
Annerose Naumann · Wilma Nickel · Burkhard Polenski · Peter Raig
Helmut Rockelmann · Thilo Schmitt · Jürgen Schunck · Eberhard Schwarz
Josef Sunkel · Achim Trede · Paul Vincke

Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo 1984

ISBN 3-540-13124-8 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo
ISBN 0-387-13124-8 Springer-Verlag New York Heidelberg Berlin Tokyo

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Die Vergütungsansprüche des § 54, Abs. 2 UrhG werden durch die „Verwertungsgesellschaft Wort“, München, wahrgenommen.

© by Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1984
Library of Congress Catalog Card Number: 22-79
Printed in Germany

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, **Handelsnamen**, Warenbezeichnungen usw. im Beilstein-Handbuch berechtigt auch ohne besondere **Kennzeichnung** nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Satz, Druck und Bindearbeiten: Universitätsdruckerei H. Stürtz AG, 8700 Würzburg
2151/3130-543210

Mitarbeiter der Redaktion

Helmut Appelt
Gerhard Bambach
Klaus Baumberger
Elise Blazek
Kurt Bohg
Reinhard Bollwan
Jörg Bräutigam
Ruth Brandt
Eberhard Breither
Werner Brich
Brian Capon
Stephanie Corsepius
Edgar Deuring
Ingeborg Deuring
Irene Eigen-Schlosser
Geoffrey Fairhurst
Hellmut Fiedler
Franz Heinz Flock
Manfred Frodl
Ingeborg Geibler
Libuse Goebels
Gertraud Griepke
Gerhard Grimm
Karl Grimm
Friedhelm Gundlach
Hans Härter
Alfred Haltmeier
Erika Henseleit

Karl-Heinz Herbst
Ruth Hintz-Kowalski
Guido Höffer
Eva Hoffmann
Horst Hoffmann
Gerhard Hofmann
Gerhard Jooss
Klaus Kinsky
Heinz Klute
Ernst Heinrich Koetter
Irene Kowol
Olav Lahnstein
Alfred Lang
Gisela Lange
Alexander Lawson
Dieter Liebegott
Sok Hun Lim
Douglas Maass
Gerhard Maleck
Edith Meyer-Birke
Kurt Michels
Ingeborg Mischon
Klaus-Diether Möhle
Gerhard Mühle
Heinz-Harald Müller
Ulrich Müller
Gertraude Neidhardt
Peter Otto

Rainer Pietschmann
Helga Pradella
Hella Rabien
Gerhard Richter
Lutz Rogge
Günter Roth
Siegfried Schenk
Max Schick
Joachim Schmidt
Gerhard Schmitt
Peter Schomann
Wolfgang Schütt
Wolfgang Schurek
Bernd-Peter Schwendt
Wolfgang Staehle
Wolfgang Stender
Karl-Heinz Störr
Gundula Tarrach
Hans Tarrach
Elisabeth Tauchert
Mathilde Urban
Rüdiger Walentowski
Hartmut Wehrt
Hedi Weissmann
Frank Wente
Ulrich Winckler
Renate Wittrock

Hinweis für Benutzer

Falls Sie Probleme beim Arbeiten mit dem Beilstein-Handbuch haben, ziehen Sie bitte den vom Beilstein-Institut entwickelten „Leitfaden“ zu Rate. Er steht Ihnen – ebenso wie weiteres Informationsmaterial über das Beilstein-Handbuch – auf Anforderung kostenlos zur Verfügung.

Beilstein-Institut
für Literatur der Organischen Chemie
Varrentrappstrasse 40 – 42
D-6000 Frankfurt/M. 90

Springer-Verlag
Abt. 4005
Heidelberger Platz 3
D-1000 Berlin 33

Note for Users

Should you encounter difficulties in using the Beilstein Handbook please refer to the guideline “How to Use Beilstein”, developed for users by the Beilstein Institute. This guideline (also available in Japanese), together with other information material on the Beilstein Handbook, can be obtained free of charge by writing to

Beilstein-Institut
für Literatur der Organischen Chemie
Varrentrappstrasse 40 – 42
D-6000 Frankfurt/M. 90

Springer-Verlag
Abt. 4005
Heidelberger Platz 3
D-1000 Berlin 33

For those users of the Beilstein Handbook who are unfamiliar with the German language, a pocket-format “Beilstein Dictionary” (German/English) has been compiled by the Beilstein editorial staff and is also available free of charge. The contents of this dictionary are also to be found in volume 6/4 on pages LXV to LXXXIX.

Abkürzungen und Symbole¹

A.	Äthanol
Acn.	Aceton
Ae.	Diäthyläther
äthanol.	äthanolisch
alkal.	alkalisch
Anm.	Anmerkung
at	technische Atmosphäre ($98\,066,5\text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ $= 0,980665\text{ bar} = 735,559\text{ Torr}$)
atm	physikalische Atmosphäre
Aufl.	Auflage
B.	Bildungsweise(n), Bildung
Bd.	Band
Bzl.	Benzol
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration einer optisch aktiven Verbindung in g/100 ml Lösung
D	1) Debye (Dimension des Dipol- moments) 2) Dichte (z.B. D_4^{20} : Dichte bei 20° bezogen auf Wasser von 4°)
d	Tag
$D(R-X)$	Dissoziationsenergie der Verbindung RX in die freien Radikale R [•] und X [•]
Diss.	Dissertation
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	1) Erstarrungspunkt 2) Ergänzungswerk des Beilstein-Handbuchs
E.	Äthylacetat
Eg.	Essigsäure (Eisessig)
engl. Ausg.	englische Ausgabe
EPR	Elektronen-paramagnetische Resonanz (= ESR)
F	Schmelzpunkt (-bereich)
Gew.-%	Gewichtsprozent
grad	Grad
H	Hauptwerk des Beilstein-Handbuchs
h	Stunde
Hz	Hertz ($=\text{s}^{-1}$)
K	Grad Kelvin
konz.	konzentriert
korr.	korrigiert

¹ Bezüglich weiterer, hier nicht aufgeführter Symbole und Abkürzungen für physikalisch-chemische Größen und Einheiten siehe

International Union of Pure and Applied Chemistry Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units (1969) [London 1970].

Abbreviations and Symbols²

ethanol
acetone
diethyl ether
solution in ethanol
alkaline
footnote
technical atmosphere
physical (standard) atmosphere
edition
formation
volume.
benzene
or, respectively
concentration of an optically active compound in g/100 ml solution
1) Debye (dimension of dipole moment)
2) density (e.g. D_4^{20} : density at 20° related to water at 4°)
day
dissociation energy of the compound RX to form the free radicals R [•] and X [•]
dissertation, thesis
dimethylformamide
dimethylsulfoxide
1) freezing (solidification) point
2) Beilstein supplementary series
ethyl acetate
acetic acid
english edition
electron paramagnetic resonance (= ESR)
melting point (range)
percent by weight
degree
Beilstein basic series
hour
cycles per second ($=\text{s}^{-1}$)
degree Kelvin
concentrated
corrected

² For other symbols and abbreviations for physicochemical quantities and units not listed here see

Kp	Siedepunkt (-bereich)	boiling point (range)
l	1) Liter	1) litre
	2) Rohrlänge in dm	2) length of cell in dm
$[M]_{\lambda}^t$	molekulares optisches Drehungsvermögen für Licht der Wellenlänge λ bei der Temperatur t	molecular rotation for the wavelength λ and the temperature t
m	1) Meter	1) metre
	2) Molarität einer Lösung	2) molarity of solution
Me.	Methanol	methanol
n	1) Normalität einer Lösung	1) normality of solution
	2) nano ($= 10^{-9}$)	2) nano ($= 10^{-9}$)
	3) Brechungsindex (z.B. $n_{656,1}^{15}$: Brechungsindex für Licht der Wellenlänge 656,1 nm bei 15°)	3) refractive index (e.g. $n_{656,1}^{15}$: refractive index for the wavelength 656.1 nm and 15°)
opt.-inakt.	optisch inaktiv	optically inactive
p	Konzentration einer optisch aktiven Verbindung in g/100 g Lösung	concentration of an optically active compound in g/100 g solution
PAe.	Petroläther, Benzin, Ligroin	petroleum ether, ligroin
Py.	Pyridin	pyridine
S.	Seite	page
s	Sekunde	second
s.	siehe	see
s. a.	siehe auch	see also
s. o.	siehe oben	see above
sog.	sogenannt	so called
Spl.	Supplement	supplement
... stdg.	... stündig (z.B. 3-stündig)	for ... hours (e.g. for 3 hours)
s. u.	siehe unten	see below
Syst.-Nr.	System-Nummer	system number
THF	Tetrahydrofuran	tetrahydrofuran
Tl.	Teil	part
Torr	Torr (= mm Quecksilber)	torr (= millimetre of mercury)
unkorr.	unkorrigiert	uncorrected
unverd.	unverdünnt	undiluted
verd.	verdünnt	diluted
vgl.	vergleiche	compare (cf.)
wss.	wässrig	aqueous
z. B.	zum Beispiel	for example (e.g.)
Zers.	Zersetzung	decomposition
zit. bei	zitiert bei	cited in
α_{λ}^t	optisches Drehungsvermögen (Erläuterung s. bei $[M]_{\lambda}^t$)	angle of rotation (for explanation see $[M]_{\lambda}^t$)
$[\alpha]_{\lambda}^t$	spezifisches optisches Drehungsvermögen (Erläuterung s. bei $[M]_{\lambda}^t$)	specific rotation (for explanation see $[M]_{\lambda}^t$)
ϵ	1) Dielektrizitätskonstante	1) dielectric constant, relative permittivity
	2) Molarer dekadischer Extinktionskoeffizient	2) molar extinction coefficient
$\lambda_{(\max)}$	Wellenlänge (eines Absorptionsmaximums)	wavelength (of an absorption maximum)
μ	Mikron ($= 10^{-6}$ m)	micron ($= 10^{-6}$ m)
°	Grad Celsius oder Grad (Drehungswinkel)	degree Celsius or degree (angle of rotation)

Transliteration von russischen Autorennamen
Key to the Russian Alphabet for Authors' Names

Russisches Schrift zeichen	Deutsches Äquivalent (BEILSTEIN)	Englisches Äquivalent (Chemical Abstracts)	Russisches Schrift- zeichen	Deutsches Äquivalent (BEILSTEIN)	Englisches Äquivalent (Chemical Abstracts)
А а	a	a	Р р	r	r
Б б	b	b	С с	s	s
В в	w	v	Т т	t	t
Г г	g	g	У у	u	u
Д д	d	d	Ф ф	f	f
Е е	e	e	Х х	ch	kh
Ж ж	sh	zh	Ц ц	z	ts
З з	s	z	Ч ч	tsch	ch
И и	i	i	Ш ш	sch	sh
Й й	ī	ī	Щ щ	schtsch	shch
К к	k	k	Ы ы	y	y
Л л	l	l	Ь ь		
М м	m	m	Э э	é	e
Н н	n	n	Ю ю	ju	yu
О о	o	o	Я я	ja	ya
П п	p	p			

Inhalt – Contents

Abkürzungen und Symbole – Abbreviations and Symbols	IX
Transliteration von russischen Autorennamen – Key to the Russian Alphabet for Authors' Names	XI
Stereochemische Bezeichnungsweisen sowie Verzeichnis der Literatur- Quellen und ihrer Kürzungen s. Band 10/1, S. XI–LXVIII.	

Zweite Abteilung Isocyclische Verbindungen

IV. Carbonsäuren

J. Oxocarbonsäuren

(Fortsetzung)

3. Oxocarbonsäuren mit 5 Sauerstoff-Atomen	
1. Oxocarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$	3379
2. Oxocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_5$	3410
3. Oxocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_5$	3426
4. Oxocarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_5$	3439
5. Oxocarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_5$	3463
6. Oxocarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_5$	3482
7. Oxocarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_5$	3493
8. Oxocarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_5$	3496
9. Oxocarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_5$	3503
10. Oxocarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_5$ bis $C_nH_{2n-48}O_5$	3507
4. Oxocarbonsäuren mit 6 Sauerstoff-Atomen 3514	
5. Oxocarbonsäuren mit 7 Sauerstoff-Atomen 3549	
6. Oxocarbonsäuren mit 8 Sauerstoff-Atomen 3564	
7. Oxocarbonsäuren mit 9 Sauerstoff-Atomen 3569	
8. Oxocarbonsäuren mit 10 Sauerstoff-Atomen 3574	
9. Oxocarbonsäuren mit 11 Sauerstoff-Atomen 3579	
10. Oxocarbonsäuren mit 12 Sauerstoff-Atomen 3580	
11. Oxocarbonsäuren mit 13 Sauerstoff-Atomen 3581	
12. Oxocarbonsäuren mit 14 Sauerstoff-Atomen 3581	
13. Oxocarbonsäuren mit 19 Sauerstoff-Atomen 3582	

K. Hydroxy-oxo-carbonsäuren**1. Hydroxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoff-Atomen**

1. Hydroxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$	3583
2. Hydroxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4$	3593
3. Hydroxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$	3602
4. Hydroxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$	3613
5. Hydroxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4$	3702
6. Hydroxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$	3755
7. Hydroxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4$	3784
8. Hydroxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$	3805
9. Hydroxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4$	3829
10. Hydroxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4$ bis $C_nH_{2n-34}O_4$	3842

2. Hydroxy-oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoff-Atomen	3854
---	------

3. Hydroxy-oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoff-Atomen	4006
---	------

4. Hydroxy-oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoff-Atomen	4093
---	------

5. Hydroxy-oxo-carbonsäuren mit 8 Sauerstoff-Atomen	4136
---	------

6. Hydroxy-oxo-carbonsäuren mit 9 Sauerstoff-Atomen	4156
---	------

7. Hydroxy-oxo-carbonsäuren mit 10 Sauerstoff-Atomen	4162
--	------

8. Hydroxy-oxo-carbonsäuren mit 11 Sauerstoff-Atomen	4167
--	------

9. Hydroxy-oxo-carbonsäuren mit 12 Sauerstoff-Atomen	4167
--	------

10. Hydroxy-oxo-carbonsäuren mit 14 Sauerstoff-Atomen	4168
---	------

11. Hydroxy-oxo-carbonsäuren mit 15 Sauerstoff-Atomen	4169
---	------

12. Hydroxy-oxo-carbonsäuren mit 16 Sauerstoff-Atomen	4169
---	------

Nachträge und Berichtigungen	4170
--	------

Sachregister	4175
------------------------	------

Formelregister	4269
--------------------------	------

3. Oxocarbonsäuren mit 5 Sauerstoff-Atomen

Oxocarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$

Oxocarbonsäuren $C_6H_6O_5$

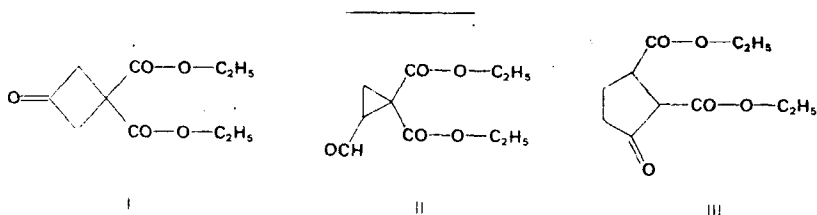
3-Oxo-cyclobutan-1,1-dicarbonsäure-diäthylester $C_{10}H_{14}O_5$, Formel I.

B. Aus 3-Hydroxy-cyclobutan-1,1-dicarbonsäure-diäthylester beim Behandeln mit CrO_3 in Pyridin (Avram *et al.*, B. 90 [1957] 1424, 1431).

Kp₃: 112—113°.

Oxim $C_{10}H_{15}NO_5$; 3-Hydroxyimino-cyclobutan-1,1-dicarbonsäure-diäthylester. Kp₃: 127°. D_4^{25} : 1,1583. n_D^{25} : 1,4686.

Semicarbazon $C_{11}H_{17}N_3O_5$; 3-Semicarbazono-cyclobutan-1,1-dicarbonsäure-diäthylester. F: 176°.



(±)-2-Formyl-cyclopropan-1,1-dicarbonsäure-diäthylester $C_{10}H_{14}O_5$, Formel II (E III 3889).

B. Aus Brommalonsäure-diäthylester und Acrolein mit Hilfe von Äthanol. Natriumäthylat (Warner, J. org. Chem. 24 [1959] 1536, 1538; Mousseron *et al.*, C. r. 248 [1959] 1465, 1466).

Kp₁₈: 151° (Mo. *et al.*). Kp_{0,01}: 88—90°; n_D^{25} : 1,4509; IR-Banden (6100—850 cm^{-1}): Wa.

Semicarbazon $C_{11}H_{17}N_3O_5$; (±)-2-Semicarbazonomethyl-cyclopropan-1,1-dicarbonsäure-diäthylester. F: 136° (Mo. *et al.*).

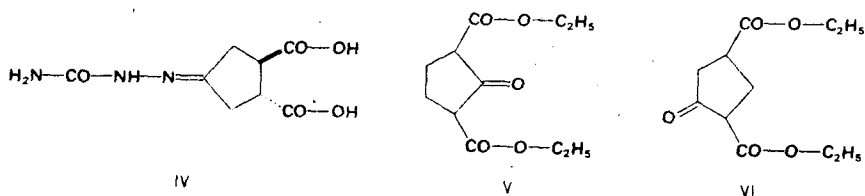
Oxocarbonsäuren $C_7H_8O_5$

(±)-3-Oxo-cyclopentan-1,2-dicarbonsäure-diäthylester $C_{11}H_{16}O_5$, Formel III und Taut.

(H 845; E II 593). Kp₂: 132—135° [unkorr.] (Kasturi, Festschrift Indian Inst. Sci. [Bangalore 1959] S. 40, 48); Kp_{0,3}: 110—115° (Schemjakin *et al.*, Ž. obšč. Chim. 27 [1957] 742, 748; engl. Ausg. S. 817, 822). n_D^{20} : 1,4582 (Sch. *et al.*); n_D^{28} : 1,4552 (Ka.).

(±)-4-Semicarbazono-cyclopentan-1 α ,2 α -dicarbonsäure $C_8H_{11}N_3O_5$, Formel IV + Spiegelbild (E II 593).

F: 210—211° [Zers.] (Giuliano *et al.*, Ann. Chimica 51 [1961] 491, 497; s. dagegen E II 593).



(±)-2-Oxo-cyclopentan-1,3-dicarbonsäure-diäthylester $C_{11}H_{16}O_5$, Formel V und Taut.
(E I 410; E III 3890).

B. Aus Cyclopropan-1,1-dicarbonsäure-diäthylester und Malonsäure-diäthylester mit Hilfe von Äthanol. Natriumäthylat (*Kierstead et al.*, Soc. 1952 3616, 3620). Als Hauptprodukt neben 2-Oxo-cyclopentancarbonsäure-äthylester beim Erwärmen von Butan-1,1,4-tricarbonsäure-triäthylester mit Natriumäthylat in Äthanol (*Treibs, Mayer, B.* 85 [1952] 615, 619).

Kp_{18} : 161–164° (*Tr., Ma.*); $Kp_{0,15}$: 93°; $Kp_{0,1}$: 88° (*Ki. et al.*). D_4^{18} : 1,1293; n_D^{18} : 1,4559 (*Tr., Ma.*). IR-Banden (3450–1600 cm^{-1}): *Leonard et al.*, Am. Soc. 74 [1952] 4070, 4071. λ_{max} (wss. KOH): 290 nm (*Ki. et al.*, l. c. S. 3617).

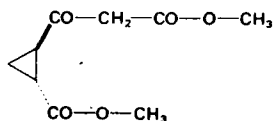
(±)-4-Oxo-cyclopentan-1,3-dicarbonsäure-diäthylester $C_{11}H_{16}O_5$, Formel VI und Taut.
(E II 593).

Kp_1 : 124–126° [unkorr.] (*Kasturi*, Festschrift Indian Inst. Sci. [Bangalore 1959] S. 40, 48); $Kp_{0,7}$: 120–125° (*Schemjakin et al.*, Ž. obšč. Chim. 27 [1957] 742, 748; engl. Ausg. S. 817, 822). n_D^{21} : 1,4590 (*Sch. et al.*); n_D^{23} : 1,4585 (*Ka.*).

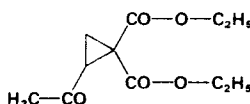
(±)-3-[trans-2-Methoxycarbonyl-cyclopropyl]-3-oxo-propionsäure-methylester, (±)-trans-2-Methoxycarbonylacetyl-cyclopropan-carbonsäure-methylester $C_9H_{12}O_5$, Formel VII + Spiegelbild und Taut.

B. Aus (±)-trans-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-monomethylester beim aufeinanderfolgenden Behandeln mit Oxalylchlorid, mit der Natrium-Verbindung des Acetessigsäure-äthylesters und mit Natriummethylat (*Hofmann et al.*, Am. Soc. 76 [1954] 1799, 1802).

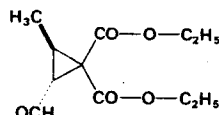
Kp_{18} : 163–168°. n_D^{20} : 1,4680.



VII



VIII



IX

(±)-2-Acetyl-cyclopropan-1,1-dicarbonsäure-diäthylester $C_{11}H_{16}O_5$, Formel VIII.

B. Aus Brommalonsäure-diäthylester und But-3-en-2-on in Äthanol. Natriumäthylat (*Warner, J. org. Chem.* 24 [1959] 1536, 1538; *Mousseron et al.*, C. r. 248 [1959] 1465, 1466).

F: 38°; Kp_{18} : 157° (*Mo. et al.*). $Kp_{0,05-0,08}$: 90,5–92,5°; n_D^{25} : 1,4486 (*Wa.*). IR-Banden (6100–850 cm^{-1}): *Wa.*

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 142–142,8°): *Wa.*

(±)-trans(?) -2-Formyl-3-methyl-cyclopropan-1,1-dicarbonsäure-diäthylester $C_{11}H_{16}O_5$, vermutlich Formel IX + Spiegelbild.

B. Analog der vorangehenden Verbindung (*Warner, J. org. Chem.* 24 [1959] 1536, 1538; *Mousseron et al.*, C. r. 248 [1959] 1465, 1466).

$Kp_{0,3}$: 108–110° (*Mo. et al.*). $Kp_{0,024}$: 90–92°; n_D^{25} : 1,4500 (*Wa.*). 1H -NMR-Spektrum: *Wa.*

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 147–147,5°): *Wa.*

Oxocarbonsäuren $C_8H_{10}O_5$

4-Oxo-cyclohexan-1,1-dicarbonsäure $C_8H_{10}O_5$, Formel X (R = H) (E III 3890).

B. Aus der folgenden Verbindung (*Kutsuma, Sugasawa*, Tetrahedron 3 [1958] 175).

Kristalle (aus Acn. + Bzl.); F: 149–150°.

4-Oxo-cyclohexan-1,1-dicarbonsäure-diäthylester $C_{12}H_{18}O_6$, Formel X (R = C_2H_5).

B. Aus Pentan-1,3,3,5-tetracarbonsäure-3,3-diäthylester beim Erhitzen mit PbO (*Mariella et al.*, J. org. Chem. 20 [1955] 1702, 1707) oder mit Acetanhydrid unter Zusatz von Pyridin

(*Kutsuma, Sugawara, Tetrahedron* **3** [1958] 175).

Kp_6 : 141° (*Ku., Su.*). $Kp_{0,5}$: 175°; D_4^{25} : 1,1213; n_D^{25} : 1,4549 (*Ma. et al.*).

Semicarbazon $C_{13}H_{21}N_3O_5$; 4-Semicarbazono-cyclohexan-1,1-dicarbonsäure-diäthylester. Kristalle; F: 185–186° [aus A.] (*Ku., Su.*), 178° (*Ma. et al.*).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 119°): *Ku., Su.*

(±)-3-Oxo-cyclohexan-1,2-dicarbonsäure-dimethylester $C_{10}H_{14}O_5$, Formel XI (R = CH₃) und Taut.

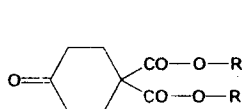
B. Beim Behandeln von opt.-inakt. 3-Hydroxy-cyclohexan-1,2-dicarbonsäure-dimethylester ($Kp_{1,6}$: 120–125°) mit CrO_3 in wss. Essigsäure (*Exner, Protiva, Collect.* **20** [1955] 757, 763).

Kp_1 : 105–110°.

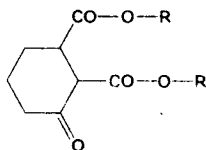
(±)-3-Oxo-cyclohexan-1,2-dicarbonsäure-diäthylester $C_{12}H_{18}O_5$, Formel XI (R = C₂H₅) und Taut.

B. Beim Erwärmen von (±)-Pentan-1,2,5-tricarbonsäure-triäthylester mit Natrium in Benzol (*Sen, Bagchi, J. org. Chem.* **23** [1958] 1125, 1127).

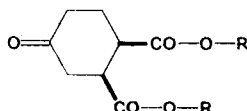
Kp_3 : 130–135°. n_D^{29} : 1,4637.



X



XI



XII

4-Oxo-cyclohexan-1,2-dicarbonsäure $C_8H_{10}O_5$.

a) (±)-4-Oxo-cyclohexan-1r,2c-dicarbonsäure, Formel XII (R = H) + Spiegelbild (E III 3890).

B. Beim Erhitzen von (±)-4-Methoxy-cyclohex-4-en-1r,2c-dicarbonsäure-anhydrid (E III/IV **18** 1188) mit wss. HCl (*Nasarow, Kutscherow, Izv. Akad. S.S.S.R. Otd. chim.* **1956** 1462, 1464; engl. Ausg. S. 1505, 1508) oder mit wss. NaOH (*Newman, Lloyd, J. org. Chem.* **17** [1952] 577, 578). Beim Erhitzen von (±)-4-Methoxy-cyclohex-4-en-1r,2c-dicarbonsäure-dimethylester mit wss. NaOH (*Petrow, Šopow, Sbornik Statei obšč. Chim.* **1953** 860, 861, 862; C. A. **1955** 5330).

Kristalle; F: 168° [aus H₂O] (*Pe., Šo.*), 167–168° [aus H₂O] (*Na., Ku.*), 160,2–161,2° [korr.; aus Eg.] (*Ne., Ll.*).

b) (±)-4-Oxo-cyclohexan-1r,2t-dicarbonsäure, Formel XIII (R = H) + Spiegelbild.

B. Beim Erhitzen von (±)-4-Methoxy-cyclohex-4-en-1r,2t-dicarbonsäure-dimethylester (*Nasarow, Kutscherow, Izv. Akad. S.S.S.R. Otd. chim.* **1956** 1462, 1465; engl. Ausg. S. 1505, 1508; s. a. *Petrow, Šopow, Sbornik Statei obšč. Chim.* **1953** 860, 861, 862; C. A. **1955** 5330) oder von (±)-4-Oxo-cyclohexan-1r,2t-dicarbonsäure-dimethylester (*Ayres, Raphael, Soc.* **1958** 1779, 1787) mit wss. KOH.

Kristalle; F: 204–205° [aus H₂O] (*Na., Ku.*), 188–190° [aus H₂O] (*Pe., Šo.*), 186–188° [aus Eg.] (*Ay., Ra.*).

4-Oxo-cyclohexan-1,2-dicarbonsäure-dimethylester $C_{10}H_{14}O_5$.

a) (±)-4-Oxo-cyclohexan-1r,2c-dicarbonsäure-dimethylester, Formel XII (R = CH₃) + Spiegelbild.

B. Aus (±)-4-Oxo-cyclohexan-1r,2c-dicarbonsäure und Diazomethan (*Nasarow, Kutscherow, Izv. Akad. S.S.S.R. Otd. chim.* **1956** 1462, 1464; engl. Ausg. S. 1505, 1508). Beim Behandeln von (±)-4-Methoxy-cyclohex-4-en-1r,2c-dicarbonsäure-dimethylester mit wss. H₂SO₄ (*Petrow,*

Sopow, Sbornik Statei obšč. Chim. 1953 860, 861; C. A. 1955 5330).

Kp₂₀: 185,5–186,5° (Pe., So.); Kp_{1,5}: 130–131° (Na., Ku.). D₄²⁰: 1,2115 (Pe., So.). n_D²⁰: 1,4740 (Pe., So.; Na., Ku.).

Semicarbazon C₁₁H₁₇N₃O₅; (±)-4-Semicarbazono-cyclohexan-1*r*,2*c*-dicarbonsäure-dimethylester. Kristalle; F: 186–187° [aus Me.] (Na., Ku.).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 120,5–123,5°): Newman, Lloyd, J. org. Chem. 17 [1952] 577, 579.

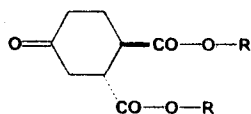
b) (±)-4-Oxo-cyclohexan-1*r*,2*t*-dicarbonsäure-dimethylester, Formel XIII (R = CH₃)

+ Spiegelbild.

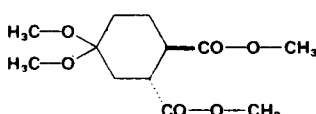
B. Aus Fumaroylchlorid, 2-Äthoxy-buta-1,3-dien und Methanol (Ayres, Raphael, Soc. 1958 1779, 1786). Beim Behandeln von (±)-4-Methoxy-cyclohex-4-en-1*r*,2*t*-dicarbonsäure-dimethylester mit wss. H₂SO₄ (Petrow, Sopow, Sbornik Statei obšč. Chim. 1953 860, 862; C. A. 1955 5330). Aus (±)-4-Oxo-cyclohexan-1*r*,2*t*-dicarbonsäure und Diazomethan (Nasarow, Kutscherow, Izv. Akad. S.S.S.R. Otd. chim. 1956 1462, 1465; engl. Ausg. S. 1505, 1508).

Kristalle (aus Ae. + PAe.); F: 55–56° (Na., Ku.), 54,5–55,5° (Pe., So.), 53–54° (Ay., Ra.). n_D²⁷: 1,4724 [flüssiges Präparat] (Ay., Ra.).

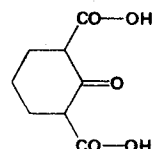
Semicarbazon C₁₁H₁₇N₃O₅; (±)-4-Semicarbazono-cyclohexan-1*r*,2*t*-dicarbonsäure-dimethylester. Kristalle (aus Me.); F: 179–180° (Na., Ku.), 174–175° (Pe., So.), 171–172° (Ay., Ra.).



XIII



XIV



XV

(±)-4,4-Dimethoxy-cyclohexan-1*r*,2*t*-dicarbonsäure-dimethylester C₁₂H₂₀O₆, Formel XIV.

B. Aus Fumaroylchlorid, 2-Äthoxy-buta-1,3-dien und Methanol (Ayres, Raphael, Soc. 1958 1779, 1787).

Kristalle (aus Bzl. + PAe.); F: 75,5–76,5°.

4-Oxo-cyclohexan-1,2-dicarbonsäure-diäthylester C₁₂H₁₈O₅.

a) (±)-4-Oxo-cyclohexan-1*r*,2*c*-dicarbonsäure-diäthylester, Formel XII (R = C₂H₅)

+ Spiegelbild.

B. Beim Behandeln von (±)-4-Äthoxy-cyclohex-4-en-1*r*,2*c*-dicarbonsäure-diäthylester mit wss. H₂SO₄ (Petrow, Sopow, Sbornik Statei obšč. Chim. 1953 860, 861; C. A. 1955 5330).

Kp₂₀: 194,5–195,5°. D₄²⁰: 1,1374. n_D²⁰: 1,4656.

Semicarbazon C₁₃H₂₁N₃O₅; (±)-4-Semicarbazono-cyclohexan-1*r*,2*c*-dicarbonsäure-diäthylester. Kristalle; F: 156–157°.

b) (±)-4-Oxo-cyclohexan-1*r*,2*t*-dicarbonsäure-diäthylester, Formel XIII (R = C₂H₅)

+ Spiegelbild.

B. Beim Behandeln von (±)-4-Methoxy-cyclohex-4-en-1*r*,2*t*-dicarbonsäure-diäthylester mit wss. H₂SO₄ (Petrow, Sopow, Sbornik Statei obšč. Chim. 1953 860, 861; C. A. 1955 5330).

Kp₂₀: 191–192°. D₄²⁰: 1,1254. n_D²⁰: 1,4628.

Semicarbazon C₁₃H₂₁N₃O₅; (±)-4-Semicarbazono-cyclohexan-1*r*,2*t*-dicarbonsäure-diäthylester. Kristalle; F: 140–141°.

(±)-2-Oxo-cyclohexan-1,3-dicarbonsäure C₈H₁₀O₅, Formel XV und Taut.

B. Beim Erhitzen von Cyclohexanon mit Methoxymagnesium-methylcarbonat (aus Magnesiummethylat und CO₂ hergestellt) in DMF auf 120–130° und anschließenden Behandeln mit wss. HCl (Stiles, Am. Soc. 81 [1959] 2598). Aus opt.-inakt. 2-Hydroxy-cyclohexan-1,2,3-

tricarbonsäure (S. 2365) mit Hilfe von H_2SO_4 (Cook *et al.*, Soc. 1954 530, 534).

Kristalle; F: 123° [Zers.; aus Ae. + PAe.] (St.), ca. 120–140° [Zers.; aus H_2O] (Cook *et al.*).

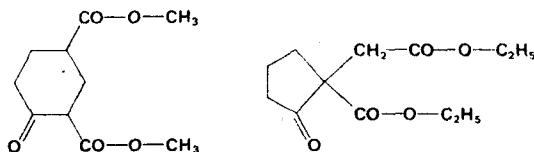
Dimethylester $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$. B. Aus der Dicarbonsäure und Diazomethan (St.). Aus 3-Oxoglutarinsäure-dimethylester bei der aufeinanderfolgenden Umsetzung mit Magnesiummethylat und mit 1,3-Dibrom-propan (Blicke, McCarty, J. org. Chem. 24 [1959] 1069, 1074). – Kristalle; F: 142–143° [aus wss. Me.] (Bl., McC.), 139–140° [aus Me.] (St.).

Diäthylester $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (E II 594; E III 3891). B. Beim Erhitzen von Pentan-1,1,5-tricarbonsäure-triäthylester mit Natrium in wenig Äthanol enthaltendem Xylol (Wul'fon, Sarezki, Ž. obšč. Chim. 28 [1958] 1909, 1912; engl. Ausg. S. 1951, 1953). – $\text{Kp}_{3,5}$: 138–140°; D_4^{20} : 1,1203; n_D^{20} : 1,4750 (Wu., Sa.). IR-Banden (3450–1600 cm^{-1}): Leonard *et al.*, Am. Soc. 74 [1952] 4070, 4071.

(±)-4-Oxo-cyclohexan-1,3-dicarbonsäure-dimethylester $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$, Formel I und Taut. (E III 3891).

B. Aus (±)-Pentan-1,3,5-tricarbonsäure-trimethylester beim Erwärmen mit Natriummethylat oder NaH in Benzol (Koehler *et al.*, Am. Soc. 80 [1958] 5779, 5782).

F: 42–43°. Kp_5 : 135–138°. λ_{max} (A.): 255 nm.



(±)-[1-Äthoxycarbonyl-2-oxo-cyclopentyl]-essigsäure-äthylester, (±)-1-Äthoxycarbonylmethyl-2-oxo-cyclopentancarbonsäure-äthylester $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$, Formel II (H 847; E III 3891).

B. Aus 2-Oxo-cyclopentancarbonsäure-äthylester und Bromessigsäure-äthylester mit Hilfe von Natrium (Granger *et al.*, Bl. 1959 1807, 1809) oder von KOH und Acetaldehyd-dipropylacetal (Weizmann *et al.*, J. org. Chem. 15 [1950] 918, 920).

Kp_{17} : 170° (Bergmann, Ikan, Am. Soc. 78 [1956] 1482, 1484). $\text{Kp}_{1,5}$: 128°; D_4^{26} : 1,1117; n_D^{26} : 1,4540 (Dev, J. Indian chem. Soc. 30 [1950] 815, 817).

(±)-2-Methyl-3-oxo-cyclopentan-1,1-dicarbonsäure $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$, Formel III (R = H, X = OH, X' = O).

B. Aus (±)-Propan-1,1,2-tricarbonsäure-triäthylester beim Behandeln mit Natriumäthylat und Äthylacrylat und anschliessend mit wss. HCl (Arendaruk *et al.*, Ž. obšč. Chim. 27 [1957] 1312, 1315; engl. Ausg. S. 1398, 1400). Beim Erwärmen von (±)-5-Methyl-4-oxo-cyclopentan-1,1,3-tricarbonsäure-triäthylester mit wss. HCl (Schemjakin *et al.*, Izv. Akad. S.S.S.R. Otd. chim. 1959 2177, 2181; engl. Ausg. S. 2073, 2077).

Kristalle; F: 166–168° [aus wss. HCl] (Sch. *et al.*), 158° [unkorr.; Zers.] (Ar. *et al.*).

Dimethylester $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Kp_{10} : 141°; n_D^{18} : 1,4638 (Sch. *et al.*). – Semicarbazon $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5$; (±)-2-Methyl-3-semicarbazono-cyclopentan-1,1-dicarbonsäure-dimethylester. Kristalle (aus A.); F: 211–212° [Zers.] (Sch. *et al.*).

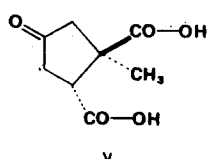
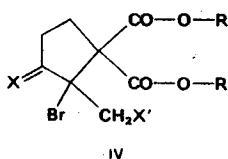
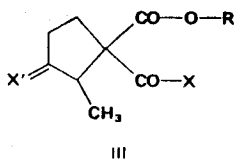
Diäthylester $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Kp_{11} : 156°; n_D^{22} : 1,4530 (Sch. *et al.*). – Semicarbazon $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5$; (±)-2-Methyl-3-semicarbazono-cyclopentan-1,1-dicarbonsäure-diäthylester. Kristalle (aus A.); F: 195–196° (Sch. *et al.*).

*Opt.-inakt. 2-Methyl-3-semicarbazono-cyclopentan-1,1-dicarbonsäure-monoäthylester $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5$, Formel III (R = C_2H_5 , X = OH, X' = N-NH-CO-NH₂).

B. Aus (±)-2-Methyl-3-semicarbazono-cyclopentan-1,1-dicarbonsäure-diäthylester beim Behandeln mit wss.-methanol. NaOH (Schemjakin *et al.*, Izv. Akad. S.S.S.R. Otd. chim. 1959

2177, 2183; engl. Ausg. S. 2073, 2079).

Kristalle (aus A.); F: 167–168° [Zers.].



***Opt.-inakt. 2-Methyl-3-semicarbazono-cyclopentan-1,1-dicarbonsäure-äthylester-cyanmethyl-ester** $C_{13}H_{18}N_4O_5$, Formel III ($R = C_2H_5$, $X = O-CH_2-CN$, $X' = N-NH-CO-NH_2$).

B. Beim Erwärmen der vorangehenden Verbindung mit Chloracetonitril und Triäthylamin (*Schemjakin et al.*, Izv. Akad. S.S.S.R. Otd. chim. 1959 2177, 2184; engl. Ausg. S. 2073, 2079). Kristalle (aus A.); F: 200–201° [Zers.].

***Opt.-inakt. 1-Carbamoyl-2-methyl-3-semicarbazono-cyclopentancarbonsäure-äthylester** $C_{11}H_{18}N_4O_4$, Formel III ($R = C_2H_5$, $X = NH_2$, $X' = N-NH-CO-NH_2$).

B. Aus der vorangehenden Verbindung und äthanol. NH_3 (*Schemjakin et al.*, Izv. Akad. S.S.S.R. Otd. chim. 1959 2177, 2184; engl. Ausg. S. 2073, 2079). Kristalle (aus Me.); F: 208–209°.

(±)-2-Brom-2-methyl-3-oxo-cyclopentan-1,1-dicarbonsäure $C_8H_9BrO_5$, Formel IV ($R = X' = H$, $X = O$).

B. Aus (±)-2-Methyl-3-oxo-cyclopentan-1,1-dicarbonsäure und Brom in Essigsäure (*Schemjakin et al.*, Izv. Akad. S.S.S.R. Otd. chim. 1959 2177, 2182; engl. Ausg. S. 2073, 2077). Kristalle (aus Eg.); F: 157–158° [Zers.].

*** (±)-2-Brom-2-brommethyl-3-semicarbazono-cyclopentan-1,1-dicarbonsäure-diäthylester** $C_{13}H_{19}Br_2N_3O_5$, Formel IV ($R = C_2H_5$, $X = N-NH-CO-NH_2$, $X' = Br$).

B. Aus 2-Methylen-3-semicarbazono-cyclopentan-1,1-dicarbonsäure-diäthylester und Brom in CCl_4 (*Schemjakin et al.*, Izv. Akad. S.S.S.R. Otd. chim. 1959 2177, 2185; engl. Ausg. S. 2073, 2080).

Kristalle (aus E.); F: 112–118° [Zers.]. Kristalle mit 0,5 Mol CCl_4 ; F: 82–85°.

(±)-1-Methyl-4-oxo-cyclopentan-1r,2t-dicarbonsäure $C_8H_{10}O_5$, Formel V (E III 3892).

Bestätigung der Konfiguration: *Banerjee et al.*, Festschrift Indian Inst. Sci. [Bangalore 1959] S. 68, 70.

(±)-1-Methyl-5-oxo-cyclopentan-1r,2t-dicarbonsäure-diäthylester $C_{12}H_{18}O_5$, Formel VI (vgl. H 848).

Konfiguration: *Kasturi*, Festschrift Indian Inst. Sci. [Bangalore 1959] S. 40, 42.

B. Aus (±)-3-Oxo-cyclopentan-1,2-dicarbonsäure-diäthylester beim Behandeln mit Natrium und anschließend mit CH_3I (*Ka.*, l. c. S. 48; vgl. H 848).

Kp_2 : 130–132° [unkorr.]. n_D^{20} : 1,4535.

Semicarbazon $C_{13}H_{21}N_3O_5$; (±)-1-Methyl-5-semicarbazono-cyclopentan-1r,2t-dicarbonsäure-diäthylester. Kristalle (aus wss. A.); F: 181–182° [unkorr.].

2,4-Dinitro-phenylhydrazon (F: 185–186°): *Ka.*

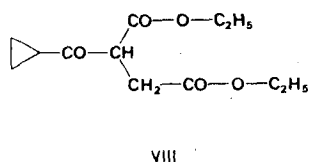
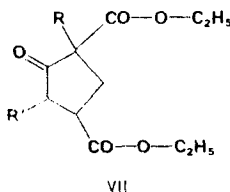
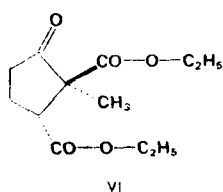
***Opt.-inakt. 1-Methyl-5-oxo-cyclopentan-1,3-dicarbonsäure-diäthylester** $C_{12}H_{18}O_5$, Formel VII ($R = CH_3$, $R' = H$) (E III 3893).

B. Analog der vorangehenden Verbindung (*Kasturi*, Festschrift Indian Inst. Sci. [Bangalore 1959] S. 40, 48, 49).

Kp_2 : 129–131° [unkorr.]. n_D^{27} : 1,4525.

Semicarbazon $C_{13}H_{21}N_3O_5$; 1-Methyl-5-semicarbazono-cyclopentan-1,3-di-

carbonsäure-diäthylester. Kristalle (aus wss. A.); F: 131–132° [unkorr.].



***Opt.-inakt. 4-Methyl-5-oxo-cyclopentan-1,3-dicarbonsäure-diäthylester** $C_{12}H_{18}O_5$, Formel VII (R = H, R' = CH₃) und Taut. (H 848; E III 3893).

B. Aus opt.-inakt. Pentan-1,3,4-tricarbonsäure-triäthylester (E III 2 2035) mit Hilfe von NaH (Newman, McPherson, J. org. Chem. **19** [1954] 1717, 1720) oder von Natriumäthylat (Schemjakin et al., Ž. obšč. Chim. **27** [1957] 742, 745; engl. Ausg. S. 817, 819).

Kp₆₋₇: 153–156° (Ne., McP.). Kp_{0,6}: 122–124°; n_D²⁰: 1,4580 (Sch. et al.).

(±)-Cyclopropanecarbonyl-bernsteinsäure-diäthylester $C_{12}H_{18}O_5$, Formel VIII und Taut.

B. Beim Erwärmen von Malemsäure-diäthylester mit Cyclopropanecarbaldehyd in Gegenwart von Dibenzoylperoxid (Patrick, J. org. Chem. **17** [1952] 1009, 1010).

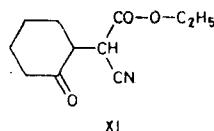
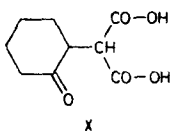
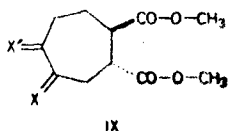
n_D²⁵: 1,4652.

Oxocarbonsäuren $C_9H_{12}O_5$

(±)-4(oder 5)-Oxo-cycloheptan-1r,2t-dicarbonsäure-dimethylester $C_{11}H_{16}O_5$, Formel IX (X oder X' = O) + Spiegelbild.

B. Aus (±)-4-Oxo-cyclohexan-1r,2t-dicarbonsäure-dimethylester und Diazomethan (Ayes, Raphael, Soc. **1958** 1779, 1787).

Kristalle (aus Pentan): F: 60–64°.



[2-Oxo-cyclohexyl]-malonsäure $C_9H_{12}O_5$, Formel X und cycl. Taut. (7a-Hydroxy-2-oxo-hexahydro-benzofuran-3-carbonsäure) (E III 3893).

Kristalle (aus Acn.); F: 183–184° (Mousseron et al., C. r. **231** [1950] 864).

Diäthylester $C_{13}H_{20}O_5$ (E III 3894). Kp₅: 150° (Mo. et al.); Kp_{0,4}: 141–145° (Dornow, Fleischmann, B. **88** [1955] 1340, 1343). – Semicarbazon $C_{14}H_{23}N_3O_5$; (±)-[2-Semicarbazono-cyclohexyl]-malonsäure-diäthylester. Kristalle (aus A.); F: 186° (Mo. et al.), 184–185° (Do., Fl.).

***Opt.-inakt. Cyan-[2-oxo-cyclohexyl]-essigsäure-äthylester** $C_{11}H_{15}NO_3$, Formel XI.

B. Aus Cyanessigsäure-äthylester und (±)-2-Chlor-cyclohexanon mit Hilfe von Natriumäthylat in Benzol (Belleau, Canad. J. Chem. **35** [1957] 651, 658).

Kp₂: 158–160°.

(±)-[1-Methoxycarbonyl-2-oxo-cyclohexyl]-essigsäure-methylester, (±)-1-Methoxycarbonylmethyl-2-oxo-cyclohexancarbonsäure-methylester $C_{11}H_{16}O_5$, Formel XII (R = CH₃, X = H).

B. Aus der Natrium-Verbindung des 2-Oxo-cyclohexancarbonsäure-methylesters und Bromessigsäure-methylester (Soffer, Stewart, Am. Soc. **74** [1952] 5801; Jilek et al., Collect. **19** [1954]