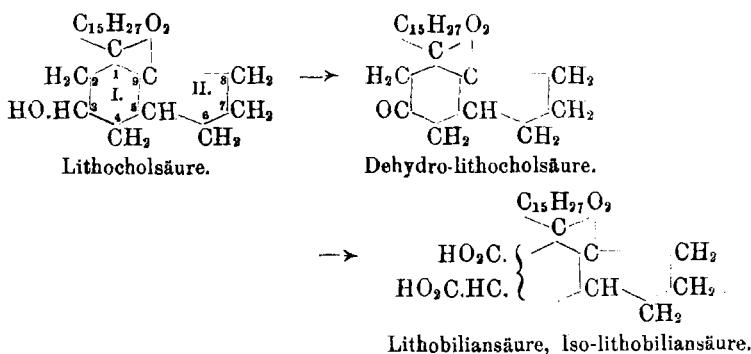


364. W. Borsche und F. Hallwaß: Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren, V.: Übergänge aus der Cholsäure-Reihe in die Lithocholsäure-Reihe.

[Aus d. Allgem. Chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 24. August 1922.)

Vor einiger Zeit haben Wieland und Weyland¹⁾ in der Rindergalle neben Cholsäure, $4R-C_{24}H_{40}O_5$ ²⁾, und Desoxy-cholsäure, $4R-C_{24}H_{40}O_4$, noch eine dritte spezifische Gallensäure, $4R-C_{24}H_{40}O_3$, aufgefunden, die bereits im Jahre 1911 von Hans Fischer aus Rindergallensteinen bestimmter Herkunft isoliert und als Lithocholsäure bezeichnet worden war³⁾. Trotzdem sie in der normalen Rindergalle nur in außerordentlich kleinen Quantitäten vorkommt — nach Wieland und Weyland enthalten 100 kg sicher nicht mehr als 2 g davon! —, gelang es ihnen, mit der ihnen zur Verfügung stehenden geringen Menge, 3.4 g, zu zeigen, daß sie eine Monoxy-cholansäure ist. Sie haben sie ferner mit Salpetersäure zu einer der Biliansäure entsprechenden Tricarbonsäure Lithobiliansäure, $3R-C_{24}H_{38}O_6$, oxydiert und es dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, daß in ihr Ring I an derselben Stelle wie in der Cholsäure, an C³, hydroxyliert ist:



¹⁾ H. 110, 123 [1920].

²⁾ Hr. Wieland hat H. 108, 298 [1919] vorgeschlagen, »das Vorhandensein eines Ringes durch ein über einer Klammer stehendes K zum Ausdruck zu bringen«, das der Formel der betreffenden Verbindung vorgesetzt wird, das Vorhandensein mehrerer Ringe durch Hinzufügen des betreffenden Faktors: Cholsäure z. B. wäre zu schreiben: $4K C_{24}H_{40}O_5$. Wie uns scheint, läßt sich das Gleiche noch einfacher erreichen, indem man in Anlehnung an die seit langem eingebürgerten Bezeichnungen R-Hexan, R-Hexanon usw. den Vorsetzbuchstaben R benutzt, um nicht nur die ringförmige Struktur im allgemeinen, sondern auch die Anzahl der vorhandenen Ringe anzugeben: Cholsäure $4R-C_{24}H_{40}O_5$.

³⁾ H. 73, 234 [1911].

Wir haben jetzt diese Annahme endgültig beweisen können, indem wir Cholsäure über Redukto-dehydrocholsäure hinweg in Lithocholsäure verwandelten.

Redukto-dehydrocholsäure, $4R\text{-C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_5$, bildet sich aus Dehydro-cholsäure, $4R\text{-C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_5$, indem in Ring I $>\text{CO}$ wieder zu $>\text{CH}.\text{OH}$ reduziert wird¹⁾. Wir haben daraus zunächst durch Reduktion mit Salzsäure und amalgamiertem Zink Lithocholsäure darzustellen versucht. Nach den Erfahrungen von Clemmensen, der so aus γ -Acetyl-n-propylalkohol, $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{OH}$, n-Amylalkohol, $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{OH}$, erhielt²⁾, schien es uns nicht ausgeschlossen, daß auch in unserem Fall nur die Carbonyle in Methylenen übergehen würden, um so mehr, als es uns nicht möglich gewesen war, Cholsäure nach Clemmensen direkt zu Cholansäure zu reduzieren³⁾. Wider Erwarten entstand aber aus Redukto-dehydrocholsäure unter diesen Bedingungen neben harzigen Produkten nur Cholansäure. Dagegen glückte uns der Übergang zur Lithocholsäure ziemlich glatt, als wir nach einigen Vorversuchen mit Dehydrocholsäure das Disemicarbazone der Reduktosäure nach dem Verfahren von L. Wolff einen Tag lang mit Na-Äthylat-Lösung auf etwa 180° erhitzten. Dabei resultierte eine Säure $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_3$, die sich bei direktem Vergleich — Hr. Wieland hatte die Freundlichkeit, ihn auf unsere Bitte selbst vorzunehmen —, als identisch mit der Lithocholsäure aus Rindergalle erwies. Nur die Drehung unseres Präparates fanden wir erheblich höher als Wieland und Weyland und fast übereinstimmend mit Hans Fischer zu 32.72° .

Biliansäure, $3R\text{-C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_6$, läßt sich nach Borsche und Emmy Rosenkranz⁴⁾ durch Salzsäure und amalgamiertes Zink nur bis zu Desoxy-biliansäure, $3R\text{-C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_7$, reduzieren. Nach dem Wolffschen Verfahren bot es uns keine Schwierigkeit, sowohl aus letzterer wie auch aus Biliansäure selbst Lithobiliansäure, $3R\text{-C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_6$, mit allen von Wieland und Weyland angegebenen Eigenschaften zu bereiten. Iso-lithobiliansäure, $3R\text{-C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_6$, das Analogon der Isobiliansäure, $3R\text{-C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_8$, und Iso-desoxybilansäure, $3R\text{-C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_7$, in der Lithocholsäure-Reihe, ist bisher beim oxydativen Abbau der Lithocholsäure nicht beobachtet worden⁵⁾. Wir haben sie schon vor längerer Zeit durch Reduktion von Isobiliansäure nach Clemmensen gewonnen, jetzt aber festgestellt, daß

¹⁾ siehe die vorhergehende Abhandlung B. 55, 3318 [1922].

²⁾ B. 47, 686 [1914].

³⁾ Bisher unveröffentlichte Versuche von Dr. J. Wollemann aus dem Jahre 1913.

⁴⁾ B. 52, 344 [1919]. ⁵⁾ a. a. O., S. 127.

auch sie bequemer und sicherer vom Isobiliansäure-disemicarbazon aus zugänglich ist.

Beschreibung der Versuche.

I. Cholansäure, $4R \cdot C_{24}H_{40}O_2$, aus Dehydro-cholsäure-Trisemicarbazon, $C_{27}H_{43}O_5N_9$.

Dehydro-cholsäure-Trisemicarbazon: 4.1 g Dehydro-cholsäure in 80 ccm Alkohol werden mit 5 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 5 g kryst. Natriumacetat in 20 ccm Wasser 1 Tag auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei scheidet sich das Trisemicarbazon in amorphen, weißen Flocken ab. Sie werden abgesaugt, getrocknet, feingerieben und zur Entfernung von Fremdstoffen mit Wasser und Alkohol ausgekocht. Der Stoff ist unlöslich in Alkohol, löslich in Natronlauge, aus der er durch Säuren amorph wieder gefällt wird, und in warmem Eisessig. Er färbt sich von 290° an braun und zersetzt sich bald darauf vollständig.

0.1004 g Sbst. (im Vakuum bei 100° getr.): 18.7 ccm N (16°, 754 mm).
 $C_{27}H_{43}O_5N_9$. Ber. N 21.98. Gef. N 21.43.

Cholansäure aus dem Trisemicarbazon: 1 g des Trisemicarbazons wird mit einer Lösung von 1 g Na in 12 g Alkohol 8 Stdn. auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten herrscht nur geringer Druck im Rohr. Sein Inhalt wird mit Wasser herausgespült, filtriert, mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag wiederholt aus wenig Eisessig umkristallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 161°, Äthylester daraus: Nadeln vom Schmp. 91°. Beide geben mit Vergleichspräparaten von Cholansäure bzw. Cholansäure-äthylester keine Schmelzpunktsdepression.

II. Lithocholsäure, $4R \cdot C_{24}H_{40}O_2$, aus Redukto-dehydro-cholsäure-Disemicarbazon, $C_{26}H_{72}O_5N_6$.

Redukto-dehydrocholsäure-Disemicarbazon wird aus gleichen Teilen Säure, Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat unter denselben äußeren Bedingungen wie Dehydrocholsäure-Trisemicarbazon erhalten. Es scheidet sich aus der Reaktionsflüssigkeit erst beim Erkalten als gallertartiger, schlecht filtrierbarer Niederschlag ab. Röhrt man sie aber heiß in die 20-fache Menge Wasser ein, so wird es in lockeren, weißen Flocken gefällt, die sich ohne Mühe absaugen und auswaschen lassen. Nach dem Trocknen bildet es weiße, kreideähnliche Brocken, die sich gegen 300° braun färben, ohne zu schmelzen. Krystallisationsversuche damit stießen auf Schwierigkeiten, weil die alkoholischen Lösungen des Stoffes große Neigung zum Gelatinieren zeigen. Wir haben ihn deshalb in rohem Zustande auf Lithocholsäure verarbeitet, obgleich sein N-Gehalt etwas (um 0.8 %) hinter dem berechneten zurückblieb.

Lithocholsäure: Die Bomben werden mit 0.5—0.7 g Disemicarbazon und einer Lösung von 0.5 g Na in 9 ccm Alkohol beschickt

und 8 Stdn. auf 180° erhitzt. Diese Temperatur ist möglichst genau innezuhalten. Steigt sie erheblich höher, so bekommt man fast nur gelbliches Harz; bleibt sie unter der angegebenen Grenze, so ist die Umsetzung nach der angegebenen Zeit noch nicht vollendet. Der mit Wasser herausgespülte Inhalt von vier Röhren wird vereinigt und auf 180 ccm eingeengt. Beim Erkalten setzt sich aus der alkalischen Flüssigkeit ein feiner, weißer, aus dicht verfilzten Nadelchen bestehender Niederschlag von lithocholsaurem Natrium ab. Er wird nach dem Absaugen in 125 ccm Wasser verteilt, mit überschüssiger Salzsäure versetzt, mit Äther durchgeschüttelt und die bei seinem Verdunsten hinterbleibende Rohsäure wiederholt aus wenig Eisessig, event. unter vorsichtigem Wasserzusatz, umkristallisiert. Sie bildet danach farblose Blättchen vom Schmp. 185—186°. Ausbeute etwa 20 % des angewandten Disemicarbazons. Eine weitere kleine Menge der Säure wird aus dem alkalischen Filtrat des Natriumsalzes erhalten, indem man es ansäuerst, den Niederschlag nach dem Trocknen mit 20 ccm warmer 1-proz. Na-Äthylat-Lösung aufnimmt und das nach einiger Zeit auskristallisierende Na-Lithocholat wie oben verarbeitet.

0.1086 g Sbst. (bei 100° im Vakuum getr.): 0.2898 g CO₂, 0.0998 g H₂O.

C₂₄H₄₀O₂. Ber. C 76.53, H 10.71.

Gef. » 76.32, » 10.88.

Spezif. Drehung: Konzentration 1.528 % (absol. Alkohol), abgelesener Winkel +0.50°; [α]_D¹⁹ = + 32.72°.

Aus der so gewonnenen Säure haben wir zunächst mit ätherischer Diazomethanlösung ihren Methylester dargestellt, der aus Methylalkohol + Wasser in langen, bei 130° schmelzenden Nadeln herauptsinkt¹⁾, weiterhin die schon von Wieland und Weyland beschriebene Dehydro-lithocholsäure, 4R-C₂₄H₃₈O₂ (aus Alkohol: Blättchen vom Schmp. 141°), deren Methylester und dessen Oxim und schließlich durch Oxydation mit Salpetersäure die ebenfalls schon durch die Untersuchung von Wieland und Weyland bekannte Lithobiliansäure, 3R-C₂₄H₃₈O₆.

Dehydro-lithocholsäure-methylester: Aus 0.3 g Säure in 10 ccm Äther durch überschüssige Diazo-methan-Lösung. Nach 2 Stdn. wurde abdestilliert und der Rückstand aus schwach verdünntem Methylalkohol umkristallisiert. Farblose Blättchen, Schmp. 117°.

Dehydro-lithocholsäure-methylester-Oxim: Aus 0.15 g des Methylesters in 10 ccm Methylalkohol durch 1/2-tägiges Erwärmen mit 0.1 g

1) 3.475 mg Sbst.: 9.790 mg CO₂, 3.39 mg H₂O.

C₂₅H₄₂O₂. Ber. C 76.85, H 10.85.

Gef. » 76.88, » 10.92.

Hydroxylamin-Chlorhydrat und 0.2 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser. Verflüchtigt man nach dem Erkalten mit 50 ccm Wasser, so fällt das Oxim allmählich als farbloses, zähes, fest an der Kolbenwand haftendes Harz aus, las man nach dem Abgießen der Mutterlauge mit 4 ccm heißem Methylalkohol wieder löst. Beim Erkalten krystallisiert es daraus in langen Nadeln vom Schmp. 148°.

3.458 mg Sbst.: 9.390 mg CO₂, 3.22 mg H₂O.

C₂₅H₄₃O₃N. Ber. C 74.37, H 10.25.

Gef. > 74.05, > 10.42.

IIIa. Lithobiliansäure, 3R-C₂₄H₃₈O₆, aus Biliansäure-Disemicarbazon, C₂₆H₄₀O₆N₆.

Biliansäure-Disemicarbazon fällt allmählich in breiten, farblosen Nadeln aus, wenn man 4.5 g Biliansäure in 25 ccm Alkohol mit einer Lösung von 3 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 3.6 g kryst. Natriumacetat einige Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Ausbeute nahezu quantitativ. unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in warmem Eisessig, der zum Umkrystallisieren dienen kann. Färbt sich oberhalb 280° braun, verkohlt beim Erhitzen auf dem Platinspatel, ohne eigentlich zu schmelzen.

0.1164 g Sbst.: 0.2360 g CO₂, 0.0784 g H₂O. — 0.0998 g Sbst.: 12.8 ccm N (18°, 739 mm).

C₂₆H₄₀O₆N₆. Ber. C 55.32, H 7.10, N 14.89.

Gef. > 55.31, > 7.52, > 14.63.

Lithobiliansäure: Aus je 0.5 g des Disemicarbazons und 8 ccm 12-proz. Na-Äthylat-Lösung durch 8-stündiges Erhitzen auf 180—190°. Die wäßrige Lösung des Reaktionsproduktes wird nach dem Filtrieren mit Salzsäure ausgefällt. Die Rohsäure setzt sich in weißen Flocken ab, die nach dem Trocknen aus Eisessig umkrystallisiert werden, bis ihr Schmp. bei 279° konstant bleibt. Die charakteristischen Formen, in denen sie herauskommt (an beiden Enden zugespitzte Prismen, die z. T. kreuzförmig übereinander gelagert, z. T. zu Rosetten vereinigt sind), haben schon Wieland und Weyland beschrieben. Ausbeute an reinem Präparat aus 2 g Disemicarbazon 0.1—0.15 g.

0.1114 g Sbst.: 0.2784 g CO₂, 0.0942 g H₂O.

C₂₉H₃₈O₆. Ber. C 68.20, H 9.07.

Gef. > 68.16, > 9.46.

IIIb. Lithobiliansäure, 3R-C₂₄H₃₈O₆, aus Desoxy-biliansäure-Semicarbazon, C₂₅H₃₉O₇N₃.

Desoxy-biliansäure-Semicarbazon: 2.2 g Desoxy-biliansäure in 35 ccm Alkohol werden mit 1.8 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 2 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser etwa 8 Stdn. auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Abkühlen versetzt man mit weiteren 20 ccm Wasser. Bleibt die Lösung

auch danach klar, so ist alle Säure in das Semicarbazon verwandelt. Es wird durch Eingießen in 600 ccm Wasser in weißen, nicht krystallisierenden Flocken gefällt, ist löslich in Alkohol und Eisessig, dagegen nicht in Äther oder Benzol und zersetzt sich nach dem Auswaschen und Trocknen bei 215—220°.

0.1210 g Sbst.: 0.2686 g CO₂, 0.0882 g H₂O. — 0.1298 g Sbst.: 10.0 ccm N (21°, 747 mm).

C₂₅H₃₉O₇N₃. Ber. C 60.85, H 7.91, N 8.52.
Gef. • 60.51, ▶ 8.16, ▶ 8.58.

Lithobiliansäure entsteht daraus unter ganz denselben Bedingungen wie aus Biliansäure-Disemicarbazone. Die Ausbeute daran ist aber besser, etwa 20 % des Ausgangsmaterials, auch ist die Rohsäure leichter zu reinigen.

0.1126 g Sbst.: 0.2810 g CO₂, 0.0872 g H₂O.
C₂₄H₃₈O₆. Ber. C 68.20, H 9.07.
Gef. ▶ 68.08, ▶ 8.67.

Lithobiliansäure-trimethylester: 0.3 g Lithobiliansäure vom Schmp. 279° werden in 5 ccm Methylalkohol + 10 ccm Äther gelöst, mit Diazo-methan-Lösung bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwicklung und bleibender Gelbfärbung versetzt und einige Std. sich selbst überlassen. Dann wird eingedampft und aus wenig heißem Methylalkohol + Wasser umkrystallisiert. Lange, farblose Nadeln, Schmp. 112°.

3.237 mg Sbst.: 8.250 mg CO₂, 2.810 mg H₂O.
C₂₇H₄₄O₆. Ber. C 69.77, H 9.55.
Gef. ▶ 69.54, ▶ 9.71.

IVa. Iso-lithobiliansäure, 3R-C₂₄H₃₈O₆, aus Isobiliansäure, 3R-C₂₄H₃₈O₈, durch Reduktion nach Clemmensen¹⁾.

Iso-lithobiliansäure haben wir zuerst erhalten, indem wir eine mit 75 ccm rauchender Salzsäure versetzte Lösung von 2 g Isobiliansäure in 30 ccm Eisessig auf 20 g Zinkdrehspäne gossen, die vorher mit 40 ccm einer 2.5-proz. Sublimat-Lösung amalgamiert waren, und 1 Tag kochten. Sie schied sich dabei allmählich in weißen Kry-stallflocken ab, die nach dem Erkalten abfiltriert, durch Aufnehmen mit Sodalösung, Filtrieren und Wiederausfällen von Zinksalzen befreit, einmal aus Essigsäure umkrystallisiert und zu weiterer Reinigung mit methylalkoholischer Salzsäure verestert wurden. Dazu wurde 1 g davon einige Std. mit 20 ccm starker methylalkoholischer Salz-

¹⁾ Versuche aus dem Jahre 1920, die ich zusammen mit Hrn. Dr. Herbert Bahr durchgeführt habe.

säure auf dem Wasserbad erhitzt. Schon während dieser Zeit schied sich die Hauptmenge des Iso-lithobiliansäure-trimethylesters allmählich als farbloses Öl ab. Es erstarnte beim Aufbewahren bald zu einer strahligen Krystallmasse, während sich die darüber stehende Mutterlauge mit flimmernden Blättchen erfüllte. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bildete der Stoff lebhaft glänzende, farblose Blätter vom Schmp. 103—104°.

0.0862 g Sbst.: 0.2201 g CO₂, 0.0774 g H₂O.
 $C_{27}H_{44}O_6$. Ber. C 69.78, H 9.55.
 Gef. > 69.64, > 10.00.

0.6 g davon wurden in 8 ccm Methylalkohol gelöst und durch 2-stündiges Erwärmen mit 12 ccm 5-proz. Natronlauge verseift. Sie lieferten reine Iso-lithobiliansäure: Aus Eisessig + Wasser farblose Nadelchen, die bei 261° unter Gasentwicklung und Braufärbung sich verflüssigen.

0.0973 g Sbst.: 0.2432 g CO₂, 0.0820 g H₂O.
 $C_{24}H_{38}O_6$. Ber. C 68.21, H 9.06.
 Gef. > 68.17, > 9.42.

Leider ist es uns bisher trotz mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht gelungen, die Gewinnung von Iso-lithobiliansäure nach diesem Verfahren fest in die Hand zu bekommen. Einige Male verlief die Reduktion der Isobiliansäure recht glatt in der geschilderten Weise. In anderen Fällen, in denen wir unseres Wissens ganz ebenso gearbeitet hatten, entstand dagegen ein Gemisch, das neben Iso-lithobiliansäure noch viel Iso-desoxybiliansäure und andere Zwischenstufen der Reaktion enthielt. Der sicherere Weg zur Iso-lithobiliansäure führt deshalb bis auf weiteres noch über Isobiliansäure-Disemicarbazone (bezw. Iso-desoxybiliansäure-Semicarbazone).

IVb. Iso-lithobiliansäure, $3R-C_{24}H_{38}O_6$, aus Isobiliansäure-Disemicarbazone, $C_{26}H_{40}O_8N_6$.

Erwärmte man eine Lösung von 2 g Isobiliansäure in 20 ccm Alkohol mit den gleichen Mengen Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat in 40 ccm Wasser 1 Tag auf dem Wasserbade, so fällt anders wie bei der Biliansäure das Disemicarbazone erst beim Erkalten der Flüssigkeit in gelblichweißen, harzigen Teilchen aus, die sich von etwa 280° an bräunen und bei weiterer Temperatursteigerung allmählich zersetzen. Krystallisationsversuche damit haben uns bisher zu keinem Ergebnis geführt. Da ihr N-Gehalt (14.10 %) annähernd dem für das Disemicarbazone berechneten entsprach, haben wir sie nach dem Auswaschen und Trocknen sogleich in der üblichen

Weise mit Na-Äthylat zersetzt und weiterverarbeitet. Der Schmp. der so erhaltenen Iso-lithobiliansäure lag nach 2-maligem Umlustrallisieren aus Eisessig erst bei etwa 253°. Sie lieferte aber bei der Veresterung mit ätherischer Diazo-methan-Lösung ohne weiteres die charakteristischen Blättchen des Iso-lithobiliansäure-trimethylesters vom richtigen Schmp. 103—104° und kann mit seiner Hilfe leicht völlig gereinigt werden.

365. W. Dieckmann und Adolf Wittmann: Über die Beziehungen zwischen den dimeren Ketenen und dem 1,3-Cyclobutandion und seinen Derivaten.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akad. d. Wiss. in München.]

(Eingegangen am 18. August 1922.)

Die dimeren Alkyl-keten-carbonsäureester und ebenso eine Reihe anderer dimerer Ketene sind nach G. Schroeter¹⁾ nicht als unitäre Valenzverbindungen, Cyclobutandion-Derivate, sondern als »Polymoleküle« oder Moleküllaggregate aufzufassen, in denen die Einzelmoleküle der monomeren Ketene nicht durch Atomvalenzen (Haupt- oder Nebenvalenzen), sondern durch andersartige Valenzkräfte, »Molekularvalenzen«, zusammengehalten werden. Schroeter hat diese Auffassung auch gegenüber den gegen sie von Staudinger²⁾ erhobenen Einwänden, die er als unbegründet zurückweist, aufrecht erhalten.

Bei dem großen valenzchemischen Interesse, das der Frage zukommt, ob in den dimeren Ketenen und den isomeren unitären Cyclobutandion-Derivaten ein Fall solcher »Valenzisomerie« vorliegt, schien eine weitere Prüfung der von Schroeter vertretenen Auffassung erwünscht.

Schroeter³⁾ geht von der mit Sicherheit festgestellten Tatsache aus, daß die durch Einwirkung von Chlor-kohlensäureestern auf die Dialkylcyclobutandion-monocarbonsäureester entstehenden Carbalkoxylderivate verschieden sind von den dimeren Alkyl-keten-carbonsäureestern, die durch Polymerisierung der monomolekularen Alkyl-keten-carbonsäureester entstehen. Er verwirft die Annahme, daß in den Carbalkoxylderivaten O-Derivate der Dialkylcyclobutandion-monocarbonsäureester (I.) vorliegen, da sich ihr Verhalten gegen Brom⁴⁾ mit dieser Auffassung nicht zwanglos

¹⁾ B. 49, 2697 [1916]; 53, 1917 [1920]. ²⁾ B. 53, 1073, 1085 [1920].

³⁾ B. 49, 2702 [1916]. ⁴⁾ B. 49, 2702, 2730 [1916]; 53, 1923 [1920].