

Darstellung des kristallisierten *d*-Idonsäure- γ -lactons: 0.13754 g kristallisiertes Bariumsalz, im Mörser in 5 ccm Wasser von 0° gelöst, verrieb man mit 4.6 ccm n_{10} -Schwefelsäure (ber. 4.88 ccm). Das Reaktionsprodukt wurde sofort mit 100 ccm absol. Alkohol und 50 ccm Isobutanol versetzt. Das durch umgehendes Absaugen über Kieselgur erhaltene klare Filtrat lieferte, im Vak. rasch auf eine Außentemp. von 40° gehend, die innegehalten werden muß, bereits im Destillierkolben einen mit tafelförmigen Krystallen durchsetzten Sirup. Nach 1-tägigem Stehenlassen im Kühlschrank wurde der Krystallbrei mit 96-proz. Alkohol aufgearbeitet, das Lacton mit absol. Alkohol und Äther gewaschen und im Mikrosoxhlet-Apparat nach K. H. Slotta aus Äther umgelöst, was etwa 3 Wochen in Anspruch nahm. Die Ausbeute an der im Vak. über Schwefelsäure getrockneten Substanz betrug 0.06874 g = 83.9% d. Theorie. Rasch erhitzt, schmilzt sie bei 174° (unkorr.). $[\alpha]_D^{20}$: $-84^{0/2} \times 0.7988 = -52.6^{\circ}$ (in Wasser).

$C_8H_{10}O_6$. Ber. C 40.45, H 5.66. Gef. C 40.55, 40.52, H 5.57, 5.70¹⁴⁾.

Titration: 0.08441 g Sbst. in 5 ccm Wasser gelöst verbrauchten gegen Phenolphthalein sofort 8 Tropfen n_{10} -Natronlauge. Ein Überschuß von Alkali konnte nach einigem Stehenlassen bei Zimmertemp. bis auf einen Gesamtverbrauch von 4.65 ccm n_{10} -Natronlauge (ber. 4.74 ccm) zurücktitriert werden.

8. Martin Schenck: Zur Kenntnis der Gallensäuren, 72. Mittell.*): Über die Einwirkung von Salpetriger Säure auf Ketoximgruppen und auf die Hydroxamsäure- bzw. Hydroxamoximhydratgruppe.

[Aus d. Physiol.-chem. Abteil. d. Veterinär-physiol. Instituts d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 17. November 1943.)

Ketoximsäuren der Gallensäurereihe, die eine 12-ständige Ketoximgruppe enthalten, reagieren mit nascierender Salpetriger Säure unter Bildung der entsprechenden Ketogruppe und Entwicklung von Stickoxydul. Bei dieser Reaktion sind als Zwischenprodukte Pernitrosoverbindungen mit der Gruppe $>C:N_2O_2$ anzunehmen, die sich auch unter geeigneten Bedingungen isolieren lassen. Es sind bisher 7 derartige Pernitrosoderivate aus der Gallensäuregruppe von mir hergestellt worden: 4 von ihnen tragen mit Sicherheit die N_2O_2 -Gruppe am Kohlenstoffatom 12, bei den 3 anderen, die aus Dioximinosäuren bzw. aus einer Trioximinosäure erhalten werden, ist dies höchstwahrscheinlich der Fall. Anders als die 12-ständige verhält sich die 7-ständige Ketoximgruppe: Sie bildet mit Salpetriger Säure auch eine Ketogruppe, aber im wesentlichen nicht unter Entwicklung von Stickoxydul, sondern von Stickstoff¹⁾). Wie diese Reaktion, für die Analogien im Schrifttum nicht vorzuliegen scheinen, zu erklären ist, muß dahingestellt bleiben. Mit einiger Wahrscheinlichkeit darf man aber annehmen, daß die Ketoximgruppe zunächst durch Dehydrierung in eine Nitrosogruppe mit benachbarter Doppelbindung übergeht, worauf Addition von Stickoxyd unter Bildung eines leichtzersetzlichen Diazoniumnitrats erfolgt: $-C(:N.OH).CH<(-H_2) \rightarrow -C(NO):C<(+2NO) \rightarrow -C(N_2.O.NO_2):C<(+H_2O) \rightarrow -C(OH):C<$

¹⁴⁾ Die Mikro-Elementaranalysen wurden von Dr. A. Schoeller, Berlin-Schmargendorf, ausgeführt.

* 71. Mittell.: B. 76, 874 [1943].

¹⁾ B. 76, 874 [1943].

(bzw. $-\text{CO}\cdot\text{CH}< + \text{N}_2 + \text{HNO}_3^2$). Unter Umständen könnte auch die Verseifung der Nitratgruppe unterbleiben, es müßte dann ein Enolnitrat entstehen. Tatsächlich erhielt man aus Isobiliansäuredioxim, das die Oximgruppen an den C-Atomen 7 und 12 trägt, und Salpetriger Säure eine gut kristallisierende farblose Verbindung, in der allem Anschein nach das Enolnitrat I vorliegt, aus der Ketoximgruppe in Stellung 12 war eine Ketogruppe geworden. Dasselbe Enolnitrat entstand auch unter der Einwirkung von Salpetriger Säure aus der ungesättigten Nitrosoverbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{O}_8\text{N}$ (I, aber an C' statt O.NO₂ die Gruppe NO).

Im Zusammenhang mit den früheren Versuchen sind neuerdings noch 4 weitere stickstoffhaltige Derivate aus der Gallensäuregruppe in ihrem Verhalten gegen Salpetrige Säure geprüft worden, nämlich die Diketohydroxamsäure $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{O}_8\text{N}$ (II), die Oximinoketohydroxamsäure $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{N}_2$ (wie II, aber statt des Sauerstoffs an C' eine N.OH-Gruppe), die Dioximinohydroxamsäure $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{O}_8\text{N}_3$ (wie II, aber statt der Sauerstoffatome an C' und C¹² N.OH-Gruppen) und die Dioximinohydroxamoximhydratsäure $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_9\text{N}_4$ [wie II, aber statt der Sauerstoffatome an C' und C¹² N.OH-Gruppen und statt der Hydroxamsäuregruppe die Gruppe $-\text{C}(\text{NH}\cdot\text{OH})_2\cdot\text{OH}$]. Von der Hydroxamsäuregruppe hat man nach Angaben des Schrifttums zu erwarten, daß sie mit Salpetriger Säure unter Entwicklung von Stickoxydul in eine Carboxylgruppe übergeht; das ist auch bei den von mir geprüften Hydroxamsäuren der Fall: $-\text{C}(:\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{OH} + \text{HNO}_2 \rightarrow -\text{C}(:\text{O})\cdot\text{OH} + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Zu einem kleinen Teil aber erfolgt dieser Übergang nicht unter Entwicklung von Stickoxydul, sondern von Stickstoff, wie sich aus früher mit Hydroxamsäuren in der van Slykeschen Apparatur zur Bestimmung von Aminostickstoff vorgenommenen Versuchen ergibt³). Man kann für die letztere Reaktion annehmen, daß die Hydroxamsäuregruppe zunächst dehydriert wird ($-\text{C}(:\text{O})\cdot\text{NH}\cdot\text{OH} \rightarrow -\text{C}(:\text{O})\cdot\text{NO}$), worauf Stickoxyd addiert wird unter intermediärer Bildung eines Diazoniumnitrats, das sich sofort zersetzt, analog dem oben gegebenen Schema: $-\text{C}(:\text{O})\cdot\text{N}_2\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2 (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{C}(:\text{O})\cdot\text{OH} + \text{N}_2 + \text{HNO}_3$. Aus der Diketohydroxamsäure II entsteht so nach der einen oder anderen Zersetzungsweise Biliansäure, die sich unter den unten näher angegebenen Bedingungen leicht isolieren und identifizieren ließ.

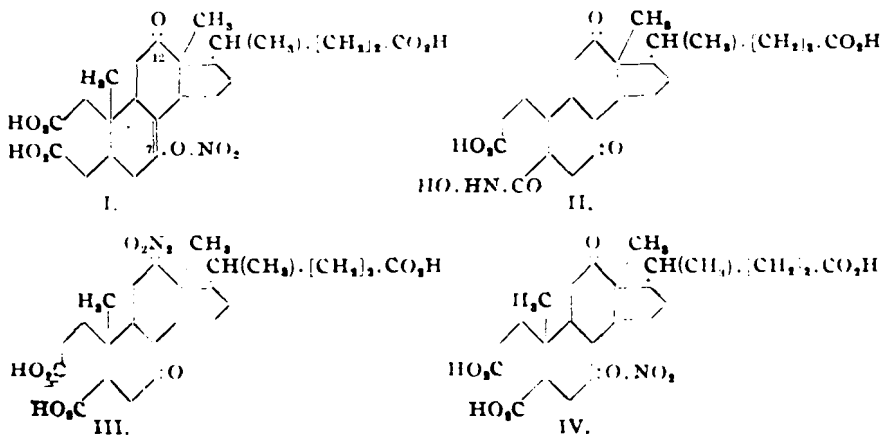
Aus der 7-Oximino-12-keto-hydroxamsäure $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{N}_2$ sollte nach dem Vorstehenden unter der Einwirkung der Salpetrigen Säure ebenfalls Biliansäure entstehen, es konnte aber auch mit der Bildung einer stickstoffhaltigen, dem Enolnitrat I analogen Verbindung gerechnet werden. Ein Gemisch von Biliansäure und einem stickstoffhaltigen Körper war nun schon bei früheren Versuchen mit Biliansäure-7-monoxim $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{O}_8\text{N}$, das sich also von der Oximinoketohydroxamsäure $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{N}_2$ nur dadurch unterscheidet, daß es an Stelle der Hydroxamsäuregruppe eine Carboxylgruppe enthält, erhalten worden. Jetzt ließ sich aus der Oximinoketohydroxamsäure und Salpetriger Säure die stickstoffhaltige Verbindung, in der allem Anschein nach das Enolnitrat IV vorliegt, in größerer Reinheit gewinnen. Verbindung IV zersetzt sich unter Abspaltung von Salpetersäure und Bildung der Ketogruppe wesentlich leichter als I; vielleicht rührt dies daher, daß die Zersetzung unter intermediärer Umesterung und Entstehung eines ungesättigten Lactons verläuft, das sich bei IV wegen der γ -Stellung der Carboxylgruppe wohl

²) B. 75, 198 [1942].

³) M. Schenck u. J. Reschke, B. 73, 200 [1940].

leichter bildet als bei I mit dem δ -ständigen Carboxyl. Die Gewinnung eines zweiten Enolnitrats bildet eine weitere Stütze für die oben erwähnte Annahme bzgl. Stickstoffentwicklung aus Gallensäurederivaten mit 7-ständiger N.OH-Gruppe unter den Bedingungen der van Slykeschen Aminostickstoffbestimmung³⁾.

Bei der Einwirkung von Salpetriger Säure auf die 7.12-Dioximino-hydroxamsäure $C_{24}H_{37}O_8N_3$ war mit dem Auftreten der 12-Pernitroso-biliansäure, die zuerst aus Biliansäuredioxim erhalten wurde, zu rechnen; tatsächlich ließ sich auch die genannte Pernitrosoverbindung III isolieren. Die für den Versuch benutzte Dioximinohydroxamsäure war aus der Nitroketohydroxamsäure $C_{24}H_{34}O_8N_2$ durch Oximierung (O) und nachfolgende Reduktion (R) hergestellt worden: OR-Produkt. Man kann die Dioximinoverbindung aber auch noch auf einem anderen Wege bereiten, nämlich durch Reduktion der Nitroketohydroxamsäure und nachfolgende Oximierung: RO-Produkt. In dem RO-Produkt liegt, da bei der Oximierung mit einem Überschuß von Hydroxylamin gearbeitet wird, ein Hydroxylaminadditionsprodukt der OR-Verbindung vor (Hydroxylammoniumsalz oder wahrscheinlicher Hydroxamoximhydrat $[R.C(NH.OH)_2.OH]$), das angelagerte Hydroxylamin läßt sich leicht abspalten, und man erhält dann die freie Dioximosäure (OR-Produkt), wie auch umgekehrt durch Behandlung des OR-Produktes mit Hydroxylamin die Additionsverbindung (RO-Produkt) gewonnen werden kann⁴⁾. (Aus der Nitroketohydroxamsäure entsteht bei der Oximierung kein Additionsprodukt, sondern nur die Nitrooximinohydroxamsäure, weil diese Säuren keine „freie“ Hydroxamsäuregruppe enthalten⁵⁾ und die Gruppe in der „gebundenen“ Form keine Neigung zur Hydroxylaminaddition zu haben scheint). Auch das RO-Produkt ist mit Salpetriger Säure geprüft worden; wie zu erwarten erhielt man auch hier die Pernitrosoverbindung III, dabei dürfte das an die Dioximinohydroxamsäure locker gebundene Hydroxylamin mit Salpetriger Säure nur Stickoxydul liefern, denn ein mit Hydroxylaminhydrochlorid in der van Slykeschen Apparatur vorgenommener Versuch ergab praktisch keinen Stickstoff⁵⁾. Ob und unter welchen Bedingungen aus dem OR-Produkt bzw. RO-Produkt bzw. Biliansäuredioxim mit Salpetriger



⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. 282, 87 [1935].

⁵⁾ Ztschr. physiol. Chem. 268, 55 [1940].

Säure ein 12-Pernitroso-7-enol-nitrat erhalten werden kann, ist noch nicht geprüft worden.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß bei den in dieser Mitteilung beschriebenen Versuchen erhalten wurden: Aus der Diketohydroxamsäure II Biliensäure, aus der 7-Oximino-12-keto-hydroxamsäure höchstwahrscheinlich Biliensäure-7-enol-nitrat, aus der 7.12-Dioximino-hydroxamsäure und aus ihrem Hydroxylaminadditionsprodukt 12-Pernitroso-biliensäure.

Beschreibung der Versuche.

1) Diketohydroxamsäure II und Salpetrige Säure: Die Bereitung der Diketohydroxamsäure erfolgte nach früher gemachten Angaben⁶⁾. 0.5 g der Diketohydroxamsäure brachte man bei gewönl. Temp. mit 4.5 ccm Eisessig zusammen, es trat keine bzw. nur teilweise Lösung ein. Zusatz von 4.5 ccm wäbr. 23-proz. Natriumnitritlösung führte zu lebhafter Gasentwicklung und zur Bildung einer anfangs gelben, später farblosen Lösung. Nach 15 Min. gab man 35 ccm Wasser hinzu und erzeugte hierdurch eine weiße Fällung, die beim Stehen krystallinisch wurde. Nach Absaugen, Auswaschen mit Wasser und Trocknen 0.37 g. Die Krystalle gaben in alkohol. Lösung mit einem Tropfen wäbr. Eisen(III)-chloridlösung keine Färbung im Gegensatz zum Ausgangsmaterial, das unter den gleichen Bedingungen eine intensiv violettrote oder kirschrote Färbung liefert, und schmolzen unter Aufschäumen bei 276—277°; Mischprobe mit einwandfreier Biliensäure ohne Erniedrigung.

2) 7-Oximino-12-keto-hydroxamsäure $C_{24}H_{36}O_8N_2$ und Salpetrige Säure: Zunächst sei hier ein bereits früher ausgeführter, bisher aber noch nicht veröffentlichter Versuch mit Biliensäure-7-monoxim, der 7-Oximino-12-keto-tricarbonensäure $C_{24}H_{35}O_8N$ (vergl. oben), mitgeteilt. Herstellung des Monoxims aus dem Nitrosokörper $C_{24}H_{33}O_8N$ nach der früher gegebenen vereinfachten Arbeitsweise⁷⁾. 0.45 g Biliensäure-7-monoxim wurden bei gewönl. Temp. mit 4 ccm Eisessig und 4 ccm Nitritlösung zusammengebracht, wobei unter Gasentwicklung eine grüne Lösung, die später farblos wurde, entstand. Schon nach etwa 5 Min. schied sich ein farbloser Stoff aus, nach weiteren 65 Min. gab man 30 ccm Wasser hinzu und vermehrte hierdurch die weiße Ausscheidung. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehenlassen wurde die Fällung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator über P_2O_5 getrocknet. Sie gab mit Diphenylamin-Schwefelsäure Dunkelblaufärbung und zersetzte sich im Schmelzröhrchen ganz allmählich, ohne daß sich ein bestimmter Zers.-Punkt angeben ließ. Ausb. 0.18 g.

$C_{24}H_{33}O_{10}N$. Ber. N 2.83. Gef. N 1.58.

Es lag also ein Gemisch vor, und in der Tat schieden sich aus dem Filtrat von der Fällung farblose Krystalle aus, die nach Schmelzpunkt und Mischprobe aus Biliensäure ($C_{24}H_{34}O_8$) bestanden. Nach der Analyse dürfte das Gemisch aus etwa 56% Enolnitrat IV und 44% Biliensäure zusammengesetzt gewesen sein. Die Versuche mit der 7-Oximino-12-keto-hydroxamsäure wurden in ähnlicher Weise wie der mit Biliensäure-7-monoxim ausgeführt, nur wurden die spontane Ausscheidung des Reaktionsproduktes und die durch Wasser erzeugte Fällung getrennt behandelt. Die Oximino-

⁶⁾ Ztschr. physiol. Chem. **280**, 205 [1934].

⁷⁾ Ztschr. physiol. Chem. **265**, 93 [1940].

ketohydroxamsäure selbst wurde durch Reduktion der Nitroketohydroxamsäure $C_{24}H_{34}O_8N_2$ nach früher gegebener Vorschrift bereitet⁹⁾. 0.5 g der Oximinoketohydroxamsäure versetzte man mit 4.5 ccm Eisessig und 4.5 ccm Nitritlösung; unter Gasentwicklung löste sich die Hydroxamsäure nach und nach auf, es schied sich aber dann sofort das Reaktionsprodukt aus. Nach 35 Min. wurde das farblose krystallinische Ungelöste abgesaugt (Filtrat F), mit 50-proz. Essigsäure gewaschen und nun zunächst mitsamt dem Filter im Exsiccator über P_2O_5 getrocknet. Am nächsten Tag ließ sich das Produkt leicht von dem Filter ablösen und zerreiben, es wurde hierauf weiter über P_2O_5 getrocknet. Farbreaktion mit Diphenylamin-Schwefelsäure wie oben Zersp. 145°. Ausb. 60 mg.

$C_{24}H_{34}O_{10}N$. Ber. N 2.83. Gef. N 2.43.

Das analysierte Material bestand also im wesentlichen (zu etwa 86%) aus dem Enolnitrat IV und enthielt noch eine Beimengung von 14% Biliansäure. In reinem Zustand ist die stickstoffhaltige Verbindung noch nicht erhalten worden. — Eine andere Probe des Präparates, in derselben Weise hergestellt, prüfte man im Gärröhrchen mit 10-proz. Natronlauge; es entstand ohne jede Gasentwicklung eine farblose Lösung, die nach 2 Stdn. mit Salzsäure angesäuert wurde. Die hierdurch erzeugte Fällung wurde beim Stehenlassen krystallinisch und erwies sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe als aus Biliansäure bestehend. In dem Filtrat von der Fällung ließ sich die durch Verseifung des Enolnitrats entstandene Salpetersäure durch die Diphenylamin-Schwefelsäure-Reaktion leicht nachweisen. Daß dem hergestellten Präparat kein Stoff mit unveränderter Hydroxamsäure- oder Ketoximgruppe beigemischt war, ergab sich daraus, daß die Probe mit Eisen(III)-chlorid negativ ausfiel und nach Kochen mit Salzsäure usw. Hydroxylamin mit Fehlingscher Lösung nicht nachgewiesen werden konnte. — Filtrat F (ohne Waschflüssigkeit) wurde mit 35 ccm Wasser versetzt, die hierdurch erzeugte weiße Fällung nach etwa $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehenlassen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator über P_2O_5 getrocknet: 0.14 g. Zersp. unscharf bei 266° (reine Biliansäure schmilzt unter Zersp. bei 276—277°). Reaktion mit Diphenylamin-Schwefelsäure stark positiv.

$C_{24}H_{32}O_{10}N$. Ber. N 2.83. Gef. N 0.47.

Das Präparat enthielt also etwa 17% Enolnitrat und 83% Biliansäure. Das Filtrat von der weißen Fällung (ohne Washwasser) schied beim Stehenlassen noch farblose Krystalle aus, die nach Schmelzpunkt und Mischprobe aus Biliansäure bestanden.

3) 7.12-Dioximino-hydroxamsäure $C_{24}H_{37}O_8N_2$ und Salpetrige Säure: Herstellung der Dioximinohydroxamsäure nach früheren Angaben⁹⁾. 0.5 g der Dioximinohydroxamsäure brachte man bei gewöhnl. Temp. mit 25 ccm Eisessig zusammen, wobei nicht alles in Lösung ging; auf Zusatz von 25 ccm Nitritlösung bildete sich eine anfangs grüne, später fast farblose klare Flüssigkeit. Nach 1 Stde. u. 20 Min. wurden 150 ccm Wasser hinzugegeben und so eine farblose flockig-gallertige Fällung erzeugt, die nach etwa $\frac{1}{3}$ -stdg. Stehenlassen abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Trocknen, anfangs auf dem Filter, im Exsiccator über P_2O_5 . Ausb. 0.19 g. Zersp. unscharf 132°.

$C_{24}H_{34}O_8N_2$. Ber. N 5.67. Gef. N 5.64.

⁹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **220**, 203 [1934].

⁹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **226**, 51 [1934].

Mit 10-proz. wäbr. Natronlauge gab eine Probe des Präparates im Gärröhrchen unter Entwicklung eines farblosen Gases, das sich als wasserlöslich erwies, eine farblose Lösung. Beim Ansäuern der alkal. Flüssigkeit mit Salzsäure entstand eine farblose Fällung, die beim Stehenlassen krystallinisch wurde: Prismen, die bei 276° unter Aufschäumen schmolzen und bei der Mischprobe mit einwandfreier Biliansäure keine Erniedrigung des Schmelzpunktes herbeiführten. Mit Diphenylamin-Schwefelsäure zeigte das Präparat Blaufärbung unter gleichzeitiger Gasentwicklung. — Nach dem Vorstehenden kann es keinem Zweifel unterliegen, daß das erhaltene Präparat identisch war mit der früher aus Biliansäure-dioxim und Salpetriger Säure hergestellten Pernitroso-biliansäure III.

4) 7.12-Dioximino-hydroxamoximhydratsäure $C_{24}H_{40}O_9N_4$ und Salpetrige Säure: Die Dioximinohydroxamoximhydratsäure kann, wie oben auseinandergesetzt wurde, auf 2 verschiedenen Wegen gewonnen werden. Für den vorliegenden Zweck wurde sie durch Behandeln der wie oben (Versuch 3) hergestellten Dioximinohydroxamsäure $C_{24}H_{37}O_8N_3$ mit Hydroxylamin nach früher gegebener Vorschrift⁶⁾ bereitet und in den bekannten farblosen Krystallblättchen erhalten. 0.5 g der Dioximinohydroxamoximhydratsäure wurden bei gewöhnl. Temp. mit 25 ccm Eisessig zusammengebracht und sofort 25 ccm Nitritlösung hinzugegeben. Die Verbindung ging dabei bald in Lösung, und es entstand eine anfangs hellgrüne, später fast farblose Flüssigkeit. Nach 1 Stde. u. 20 Min. bewirkte man durch Zusatz von 150 ccm Wasser eine farblose flockig-gallertige Fällung, die wie oben (Versuch 3) weiterbehandelt wurde. Ausb. 0.18 g. Zersp. unscharf 132°.



Das Präparat zeigte gegenüber 10-proz. wäbr. Natronlauge im Gärröhrchen sowie gegenüber Diphenylamin-Schwefelsäure dasselbe Verhalten wie die im Versuch 3 und die früher aus Biliansäuredioxim hergestellte Pernitrosobiliansäure. Wie bereits früher betont wurde¹⁾, muß es vorläufig dahingestellt bleiben, ob die blaue Farbreaktion mit Diphenylamin-Schwefelsäure auf einer geringfügigen Verunreinigung der Präparate beruht oder auf die Pernitrosogruppe ($>C:N(\rightarrow O).N:O$) selbst zu beziehen ist, die sich unter dem Einfluß der Schwefelsäure in gewissem Umfang in die Nitrimingruppe ($>C:N.N(\rightarrow O):O$) umlagern könnte, die dann die Farbreaktion liefert.

9. Theodor Wieland und Wolfgang Paul: Bestimmung von l- und d-Glutaminsäure im Hydrolysat von Brown-Pearce-Tumoren mit ¹⁵N-Glutaminsäure.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin, Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie, und d. II. Physikal. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. November 1943.)

Vor einiger Zeit wurde die Methode der Abtrennung von Aminodicarbonsäuren aus Eiweißhydrolysaten mit Hilfe der sauren Al_2O_3 -Säule auf die Hydrolysenmische einiger maligner Geschwülste angewandt¹⁾. Aus den Baryt-Eluaten ließ sich nach Entfernen des Bariums und Einengen die Glutaminsäure (Gls) als Hydrochlorid in etwa 80-proz. Ausbeute in erheblicher Reinheit zur Abscheidung bringen. Das Hydrolysat (7 Stdn. mit konz. Salzsäure unter Rückfluß) von 10 g Brown-Pearce-Gewebe (Kanin-

¹⁾ B. 75, 1001 [1942].