

Filtrates i. Vak. eine weitere Menge an Rohprodukt gewonnen. Das gesamte Rohprodukt wird in 700 ccm Alkohol gelöst, mit Kohle geklärt und durch fraktionierte Kristallisation in 2 isomere Verbindungen mit den Zersetzungspunkten 186° und 208° getrennt.

Ausb.: 8 g = 33% schwerer lösliche Substanz vom Schmp. 208° (Zers.) und 6.5 g = 27% leichter lösliche Substanz vom Schmp. 186° (Zers.).

$C_9H_{11}O_3N_3S$  (241.3) Ber. C 44.80 H 4.59 N 17.42

Gef. C 45.57 H 4.81 N 17.22 (Sbst. v. Schmp. 208°)

Gef. C 44.88 H 4.71 N 17.11 (Sbst. v. Schmp. 186°)

Umsetzung der 4-Hydrazino-[*N*-methyl-thiocarbamino]-salicylsäuren mit Benzaldehyd. a) des Isomeren vom Schmp. 186° (XLIV): 2.4 g des Isomeren werden in 100 ccm Alkohol gelöst, mit 1 ccm Benzaldehyd in 20 ccm Alkohol versetzt und 2 Stdn. bei 50° gehalten. Das Umsetzungsprodukt wird mit verd. Salzsäure abgeschieden und der Niederschlag zweimal aus Alkohol mit Tierkohle umkristallisiert. Man erhält das Hydrazon vom Schmp. 204° (Zers.) in einer Ausbeute von 45%.

$C_{16}H_{16}O_3N_3S$  (329.4) Ber. C 58.34 H 4.59 N 12.76 Gef. C 58.03 H 4.46 N 12.35

b) des Isomeren vom Schmp. 208° (XLV): Die Umsetzung mit Benzaldehyd unter den oben angegebenen Bedingungen führt nur zum Ausgangsmaterial zurück.

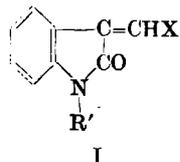
## 125. Hans Behringer und Hermann Weissauer: Zur Darstellung des Oxindol-aldehyds-(3) (Oxymethylen-oxindols) und einiger funktioneller Abkömmlinge\*)

[Aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium München]

(Eingegangen am 17. März 1952)

Aus *N*-Acetyl-äthoxymethylen-oxindol, das aus Oxindol und Orthoameisensäureester i. Ggw. von Essigsäureanhydrid gewonnen wird, läßt sich durch alkalische Verseifung Oxindol-aldehyd-(3) in guter Ausbeute erhalten. Die Darstellung und die Eigenschaften von am Schwefel bzw. Stickstoff substituierten Mercaptomethylen- und Aminomethylen-oxindolen werden beschrieben.

Nach P. Friedländer und St. Kielbasinsky<sup>1)</sup> erhält man den vorwiegend in der tautomeren Oxymethylen-Form reagierenden Oxindol-aldehyd-(3) (I; R' = H, X = OH) aus dem [Thionaphthen-(2)]-[indol-(3)]-indigo (Thioindigoscharlach R) durch Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung. Da wir für andere Untersuchungen<sup>2)</sup> eine größere Menge des Aldehyds benötigten, seinerzeit den genannten Farbstoff jedoch nicht beschaffen konnten, haben wir versucht, die für die Gewinnung der entsprechenden *N*-Alkyl- bzw. *N*-Aryl-3-formyl-oxindole bewährte Kondensation der am Stickstoff substituierten Oxindole mit Ameisensäureäthylester und Natriumäthylat auf das Oxindol selbst anzuwenden. Hierbei konnte eine Entstehung von Oxindol-aldehyd nicht einmal durch die empfindliche und charakteristische blaue Eisenchlorid-Reaktion nachgewiesen werden. Bei Verwendung von *N*-Acetyl-oxindol fiel die Probe zwar positiv aus, ohne daß jedoch nennenswerte Mengen



\*) Diese Arbeit ist, wie die auf S. 743 dieses Heftes veröffentlichte, Herrn Geheimrat Professor Dr. Heinrich Wieland zum 75. Geburtstag gewidmet.

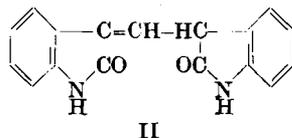
<sup>1)</sup> B. 44, 3101 [1911].    <sup>2)</sup> H. Behringer u. H. Weissauer, B. 85, 743 [1952].

an I ( $R' = H$ ,  $X = OH$ ) zu isolieren waren, während sich andererseits Essigester und auch gewisse substituierte Essigester nach L. Horner<sup>3)</sup> mehr oder weniger glatt i. Ggw. von Natriumäthylat mit Oxindol zur Kondensation bringen lassen.

Durch Umsetzung von Oxindol mit Orthoameisensäureäthylester und Essigsäureanhydrid erhielten wir jedoch leicht das noch nicht bekannte *N*-Acetyl-3-äthoxymethylen-oxindol (I;  $R' = COCH_3$ ,  $X = OC_2H_5$ ) in einer Ausbeute von 85% d. Th., aus dem der Oxindolaldehyd durch Verseifen mit 2 Moll. Natriumhydroxyd in praktisch quantitativer Ausbeute über sein schwerlösliches Natriumsalz dargestellt werden kann.

Auf dieselbe Weise ist auch Orthoessigsäureäthylester zum *N*-Acetyl-3-[ $\alpha$ -äthoxy-äthyliden]-oxindol kondensierbar, dessen Alkali-Spaltung 3-Acetyl-oxindol liefert, das schon von Horner<sup>3)</sup> auf dem oben erwähnten Weg hergestellt wurde. Seine Bildung haben wir auch bei Einwirkung von Natriumamid auf *N*-Acetyl-oxindol in Xylol beobachtet, während eine derartige Umagerung beim Behandeln mit Natriumalkoholat unterbleibt.

Dafür muß bei der Alkoholateinwirkung auf *N*-Acetyl-äthoxymethylen-oxindol neben der Ablösung des Acetylrestes vom Stickstoff auch noch eine teilweise Rückspaltung zu Ameisensäure und Oxindol erfolgen, welches dann noch mit vorhandener Oxymethylen-Verbindung zu dem auch von Horner bei seinen Kondensationsversuchen als Nebenprodukt aufgefundenen, roten „Isatinabkömmling“ (II), dem 3-[Oxindolyl-(3')-methyliden]-oxindol, zusammentritt. Diese Verbindung entstand stets auch bei der Alkoholat-Behandlung der weiter unten noch zu besprechenden anderen funktionellen Derivate des Oxymethylen-oxindols.



Eine Übertragung der durch Essigsäureanhydrid vermittelten Kondensation von Oxindol bzw. *N*-Acetyl-oxindol mit Orthoestern auf Orthothioameisensäure-äthyl- oder -benzylester ist jedoch nicht möglich. Dagegen kommt man zu den gewünschten Alkyl- bzw. Aryl-mercaptomethylen-oxindolen (I;  $R' = H$ ,  $COCH_3$ ,  $X$  z. B. =  $S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ,  $S \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)^4$ ) durch einfachen Austausch der Äthoxy-Gruppe gegen die schwefelhaltigen Reste beim Erhitzen von *N*-Acetyl-äthoxymethylen-oxindol mit den entsprechenden Mercaptanen<sup>4)</sup>. Je nach den Versuchsbedingungen kann dabei die Acetyl-Gruppe am Stickstoff eliminiert werden oder auch erhalten bleiben. Ein derartiger Austausch funktioneller Gruppen bei Oxymethylen-Verbindungen und ihren Derivaten ist bekannt und läßt sich als Umesterung vinyloger Säureester vom Typ  $\cdot CO \cdot [CR : CH] \cdot OR$  auffassen<sup>5)</sup>.

Der Umesterung entspricht die Bildung vinyloger Säureamide<sup>6)</sup> bei der Reaktion von *N*-Acetyl-äthoxymethylen-oxindol mit primären oder sekundären Aminen (I;  $R' = H$  oder  $COCH_3$ ,  $X$  z. B. =  $N(CH_3)_2$ ,  $N(C_2H_5)_2$ ,  $NH[CH_2]_2 \cdot C_6H_5$ ,  $N(C_6H_5)_2$ ), wobei wie vorher der Acetyl-Rest am Indol-Stickstoff ab-

<sup>3)</sup> A. 548, 117 [1941].

<sup>4)</sup> Ebenso leicht wird z. B. auch der Äthoxyl-Rest im 4-Äthoxymethylen-thiothiazolon-(5) beim Erhitzen mit Thiokresol durch den Thiokresyl-Rest ersetzt.

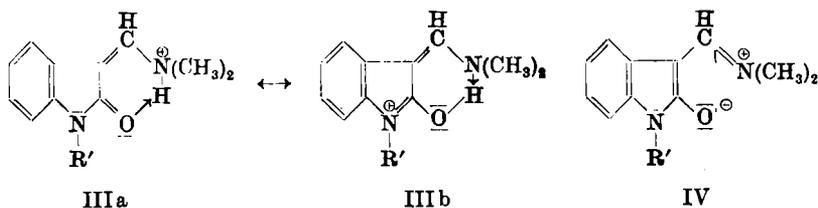
<sup>5)</sup> W. J. Croxall, L. R. Freimiller u. E. Y. Shropshire, Journ. Amer. chem. Soc. 72, 4275 [1950].

<sup>6)</sup> Siehe L. Claisen, A. W. Bishop u. W. Sinclair, A. 281, 306 [1894]; H. Rupe, M. Seiberth u. W. Kussmaul, Helv. chim. Acta 3, 50 [1920].

gespalten wird oder auch verbleiben kann. Selbstverständlich sind diese Verbindungen auch aus Oxymethylen-oxindol selbst und den entsprechenden Aminen zugänglich.

Anhaltspunkte für das Auftreten von *cis-trans*-Isomeren, wie solche von anderen Oxymethylen-Abkömmlingen bekannt sind, haben wir bisher mit Sicherheit nicht finden können<sup>7)</sup>.

Wenn wir aus solchen mit sekundären Aminen erhaltenen Verbindungen mit Methyljodid auch keine quartären Salze<sup>8)</sup> herstellen konnten, so besitzen sie trotz ihrer "Säureamid"-Natur immerhin noch basische Eigenschaften, wie die Existenz von Hydrochloriden und Pikraten zeigt. Auch die *N*-Acetyl-Derivate liefern Pikrate, wenn auch sehr instabile, was im Hinblick auf ihre geringere Basizität im Vergleich zu den nicht acetylierten Verbindungen und wegen einer Feststellung von A. v. Baeyer und C. A. Knop<sup>9)</sup>, daß Oxindol selbst ein Hydrochlorid bildet, erwähnt werden muß<sup>10)</sup>. Dieses Verhalten der Dialkylaminomethylen-oxindole bzw. der zugehörigen *N*-Acetyl-Verbindungen kann seine Erklärung wohl in den Mesomerie-Möglichkeiten derartiger Systeme finden, was für die stabilen Oxindolmethin-dialkylammonium-Kationen durch die Chelatformel (IIIa  $\leftrightarrow$  IIIb) zum Ausdruck gebracht werden kann. Andererseits ist denkbar, daß die hier vermutlich allein vorliegende *cis*-Form nur aus räumlichen Gründen zur Einlagerung einer  $\text{CH}_3^{\ominus}$ -Gruppe nicht befähigt ist, ohne daß mesomere Strukturen wie IV eine wesentliche Rolle zu spielen brauchen.



Die genannten vinylogen Ester, Thioester und Säureamide lassen sich durch die ihnen allen gemeinsame Eigenschaft, mit Alkalien meist leicht zum Oxindolaldehyd verseift zu werden und ferner mit Anilin in das Anil des letzteren überzugehen, bequem charakterisieren.

Wir danken den Chemischen Werken Rheinpreußen, A. G. für Bergbau und Chemie, für die kostenlose Ausführung der Analysen, insbesondere dem Leiter der Analytischen Abteilung, Hrn. Dr. Heinrich Schmitz, für sein Entgegenkommen.

#### Beschreibung der Versuche<sup>11)</sup>

*N*-Acetyl-3-äthoxymethylen-oxindol (I;  $\text{R}' = \text{COCH}_3$ ,  $\text{X} = \text{OC}_2\text{H}_5$ ): 130 g Oxindol wurden mit 260 ccm Essigsäureanhydrid 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht, ohne Isolierung des *N*-Acetyl-oxindols nach dem Abkühlen auf etwa 100° 148 g Orthoameisensäure-äthylester und nochmals 600 ccm Essigsäureanhydrid zugegeben und weitere 8 Stdn. auf 110–120° (Badtemp.) erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierte ein großer Teil der Äthoxymethylen-Verbindung I und aus der Mutterlauge nach dem Einengen

<sup>7)</sup> Vergl. <sup>8)</sup>: A. 281, 314 [1894]; Helv. chim. Acta 3, 71 [1920]; A. 548, 128 [1941].

<sup>8)</sup> Auf anderem Wege sind solche vom Aminomethylen-campher darstellbar (H. Rupe u. W. Kussmaul, Helv. chim. Acta 3, 515 [1920]).

<sup>9)</sup> A. 140, 1 [1866]. <sup>10)</sup> Ein Pikrat des Oxindols konnten wir nicht erhalten.

<sup>11)</sup> Alle Schmelzpunkte unkorrigiert.

i. Vak. noch ein Rest; Gesamtausb. 85% d. Theorie. Aus Alkohol farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 149°; in den üblichen Lösungsmitteln außer Chloroform schwer löslich.

$C_{13}H_{13}O_3N$  (231.1) Ber. C 67.50 H 5.67 N 6.06  $OC_2H_5$  19.50  
Gef. C 67.44 H 5.61 N 5.98  $OC_2H_5$  19.00

Beim Erhitzen mit Anilin auf 120° erhält man das in goldgelben Nadeln kristallisierende Anil des Oxindolaldehyds<sup>1)</sup>; aus Eisessig Schmp. und Misch-Schmp. 253° (Zers. nach Sintern ab 246°).

$C_{16}H_{12}ON_2$  (236.1) Ber. N 11.86 Gef. N 11.91

Auch bei Anwendung von 2 Moll. *N*-Acetyl-oxindol auf 1 Mol. Orthoester konnte kein Acetyl-Derivat des 3-[Oxindolyl-(3')-methylen]-oxindols (II) erhalten werden. II entstand jedoch als Hauptprodukt, als man *N*-Acetyl-äthoxymethylen-oxindol mit 1 Mol. Alkoholat  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad erwärmte und hierauf den beim Ansäuern sich ausscheidenden Niederschlag nach dem Trocknen mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzte. Aus Eisessig rote Kristalle; Zersp. 282°.

$C_{17}H_{12}O_2N_2$  (276.1) Ber. N 10.15 Gef. N 10.47

*N*-Acetyl-[ $\alpha$ -äthoxy-äthyliden]-oxindol: 3.5 g *N*-Acetyl-oxindol, 3.2 g Orthoessigsäureäthylester wurden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisierten schwach rosastichige, glänzende Nadeln aus. Zur Analyse wurde aus Eisessig umkristallisiert; Schmp. 152°.

$C_{14}H_{16}O_3N$  (245.1) Ber. C 68.54 H 6.17 N 5.71  $OC_2H_5$  18.37  
Gef. C 68.55 H 5.95 N 5.79  $OC_2H_5$  17.98

3-Acetyl-oxindol: a) 0.6 g der vorstehenden Verbindung in Alkohol wurden mit einer wäBr. Lösung von 0.2 g Natriumhydroxyd 5 Min. gekocht. Nach dem Abkühlen und Ansäuern wurde der Niederschlag aus verd. Alkohol umkristallisiert; Schmp. und Misch-Schmp. 205°.

b) Beim Erwärmen von *N*-Acetyl-oxindol und Natriumamid im molaren Verhältnis in Xylol scheidet sich beim Kochen unter kräftiger Ammoniak-Entwicklung ein Niederschlag aus, der abgesaugt, in verd. Natronlauge gelöst und durch Ansäuern wieder gefällt wurde. Aus Alkohol farblose Nadeln wie unter a).

$C_{10}H_9O_2N$  (175.1) Ber. N 8.01 Gef. N 7.81

Oxindol-aldehyd-(3) (I; R' = H, X = OH): 23.1 g *N*-Acetyl-äthoxymethylen-oxindol wurden unter Rückfluß auf dem Wasserbad in 250 ccm Alkohol klar gelöst. Nach Entfernung des Bades ließ man langsam eine Lösung von 8 g Natriumhydroxyd in nicht zuviel Wasser zutropfen, wobei lebhaftere Reaktion stattfand und sich das schwer lösliche Natriumsalz des Aldehyds abzuscheiden begann. Unter gelegentlichem Umschütteln wurde noch 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, in Eis gestellt, nach 1stdg. Stehenlassen abgesaugt und mit wenig Alkohol nachgewaschen. Darauf wurde in Wasser suspendiert und unter Kühlung mit verd. Salzsäure angesäuert, nach einigem Stehen abgesaugt, säurefrei gewaschen, abgepreßt und bei 70° getrocknet; Ausb. quantitativ. Aus stark verd. Alkohol hellgelbe Nadeln vom Zersp. 213°; Eisenchlorid-Reaktion dunkelblau.

Thiosemicarbazon: Blaßgelbe Nadeln aus verd. Essigsäure vom Zersp. 220°.

$C_{10}H_{10}ON_4S$  (234.2) Ber. N 23.93 Gef. N 24.06

Thioharnstoff-Derivat: Entsteht aus dem Aldehyd und Thioharnstoffhydrochlorid beim Erhitzen in alkoholischer Lösung. Beim Stehenlassen der Lösung scheiden sich Nadeln aus, die aus Alkohol umkristallisiert werden; Zersp. 268°. Unlöslich in Laugen, verd. und konz. Säuren.

$C_{10}H_9ON_3S$  (219.1) Ber. C 54.76 H 4.14 N 19.18 Gef. C 54.90 H 3.93 N 19.03

Harnstoff-Derivat: Bildet sich aus dem Aldehyd und Harnstoff bei mehrstündigem Erhitzen in alkoholischer Lösung. Der beim Verdünnen mit Wasser ausfallende Niederschlag wird mehrmals aus verd. Alkohol umkristallisiert; feine gelbe Nadeln vom Zersp. 263°.

$C_{10}H_9O_2N_3$  (203.1) Ber. C 59.11 H 4.43 N 20.69 Gef. C 59.24 H 4.48 N 20.59

Derivate des 3-Mercaptomethylen-oxindols<sup>2)</sup>. 3-[Thio-*p*-kresylmethyl-oxindol: 2.8 g Oxindolaldehyd wurden mit 2.4 g Thio-*p*-kresol zusammengeschmolzen und 1 Stde. unter Stickstoff auf 120° erhitzt. Ausb. annähernd quantitativ; Schmp. 189°.

*N*-Acetyl-3-benzylmercaptomethylen-oxindol: 5 g *N*-Acetyl-äthoxymethylen-oxindol und 10 cm Benzylmercaptan wurden 1 Stde. unter Stickstoff auf 130° erhitzt. Das entstandene blaßgelbe Öl kristallisierte, vom Überschuß des Mercaptans befreit, nach kurzer Zeit. Nach dem Aufnehmen mit Äther wurde mit verd. Natronlauge mehrmals durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Beim Abdunsten der äther. Lösung schieden sich farblose, in kugelige Haufen angeordnete Nadeln ab; Rohausb. annähernd quantitativ. Offensichtlich bleibt bei der Umsetzung mit Benzylmercaptan die am Stickstoff befindliche Acetylgruppe erhalten<sup>2)</sup>. Zur Analyse wurde dreimal aus Cyclohexan umkristallisiert: feine, gelbstichige, stark lichtbrechende Nadeln vom Schmp. 110° (Sintern ab 100°).

$C_{18}H_{15}O_2NS$  (309.2) Ber. C 69.86 H 4.89 N 4.53 S 10.37  
Gef. C 69.44 H 5.10 N 4.73 S 10.68

4-[Thio-*p*-kresylmethyl-mercapto-thiazolon-(5) wurde aus 4-Äthoxymethylen-mercapto-thiazolon-(5) und Thiokresol auf die gleiche Weise wie vorstehend beschrieben dargestellt. Aus Eisessig gelbe Nadeln; Schmp. 194°.

$C_{11}H_9ONS_3$  (267.3) Ber. C 49.39 H 3.39 N 5.24 S 35.99  
Gef. C 49.50 H 3.56 N 5.24 S 35.33

Derivate des 3-Aminomethylen-oxindols. *N*-Acetyl-3-diäthylaminomethylen-oxindol und 3-Diäthylaminomethylen-oxindol: 30 g *N*-Acetyl-äthoxymethylen-oxindol und 50 g wasserfreies Diäthylamin wurden vermisch (Erwärmung und Rotbraunfärbung) und noch 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, alles Flüssige abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen. Nach Ausschütteln mit 2*n* HCl wurde die rötlich gefärbte Ätherschicht abgetrennt und das nach Abdampfen des Lösungsmittels zurückgebliebene Kristallinat aus wenig Alkohol umkristallisiert. Kandiszuckerähnliche, blaßgelbe Prismen vom Schmp. 74°.

$C_{15}H_{18}O_2N_2$  (258.2) Ber. C 69.72 H 7.03 N 10.85 Gef. C 69.31 H 6.87 N 10.34

Die Verbindung löst sich nur in konz. Salzsäure. Beim Zusammengeben mit Methyl- oder Äthyljodid unter verschiedenen Bedingungen konnten keine quartären Salze erhalten werden.

Mit Pikrinsäure in absol.-alkohol. oder benzolischer Lösung entsand ein in sehr langen, dünnen, roten Nadeln kristallisierendes Pikrat, das nach kurzem Stehen abfiltriert, gewaschen und sofort getrocknet wurde; Zersp. etwa 90°.

$C_{15}H_{18}O_2N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (487.2) Ber. N 14.38 Gef. N 14.58

Die Umwandlung in das gelbe Pikrat der im folgenden beschriebenen Verbindung tritt schon bei kurzem Stehen an der Luft oder rascher in Berührung mit feuchten Lösungsmitteln unter Abspaltung der Acetylgruppe ein.

Die beim Ausschütteln mit 2*n* HCl (s. oben) erhaltene salzsaure Lösung wurde mit Äther überschichtet, mit verd. Natronlauge alkalisch gemacht, kräftig durchgeschüttelt und rasch abgetrennt. Meist schieden sich schon hierbei Kristalle aus der Ätherphase ab, die sich beim Einengen vermehren. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol wurden farblose Blättchen von 3-Diäthylaminomethylen-oxindol vom Schmp. 126° (nach Sintern ab 120°) erhalten.

$C_{13}H_{16}ON_2$  (216.1) Ber. C 72.17 H 7.46 N 12.96 Gef. C 72.22 H 7.32 N 12.68

Aus den äther. Mutterlaugen ließen sich nach längerem Stehenlassen noch beträchtliche Mengen der *N*-Acetyl-Verbindung isolieren.

Das 3-Diäthylaminomethylen-oxindol gibt mit Chlorwasserstoff in Äther ein an der Luft zerfließliches Hydrochlorid.

Pikrat: Aus alkohol. Lösung feine gelbe Nadeln vom Zersp. 210°.

$C_{13}H_{16}ON_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (445.2) Ber. N 15.73 Gef. N 15.92

3-Dimethylaminomethylen-oxindol („Dehydro-oxygramin“): 20 g *N*-Acetyl-3-äthoxymethylen-oxindol wurden mit 120 ccm wasserfreiem Dimethylamin im Autoklaven 2 Stdn. auf 120–130° erhitzt. Die nach dem Abdampfen der flüssigen Bestandteile hinterbleibende gelbbraune kristallisierte Substanz wurde mit wenig Alkohol von Schmierfett befreit und aus mehr Alkohol umkristallisiert; Ausb. 14 g. Blaßgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 202°. Löslich in 2*n*HCl; daraus mit Natronlauge als Öl fällbar, das rasch mit unverändertem Schmelzpunkt kristallisiert.

$C_{11}H_{12}ON_2$  (188.1) Ber. C 70.21 H 6.38 N 14.89 Gef. C 70.26 H 6.42 N 14.21

Pikrat aus Alkohol: Braungelbe Prismen vom Zersp. 195°.

$C_{11}H_{12}ON_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (417.1) Ber. N 16.79 Gef. N 16.54

*N*-Acetyl-3-diphenylaminomethylen-oxindol: wird aus 2,31 g *N*-Acetyl-äthoxymethylen-oxindol und 1,69 g Diphenylamin wie oben beschrieben erhalten. Aus Eisessig und Alkohol mehrfach umkristallisiert, gelbe Prismen vom Schmp. 196°.

$C_{23}H_{18}O_2N_2$  (354.2) Ber. C 77.93 H 5.12 N 7.91  $COCH_3$  12.15

Gef. C 77.65 H 5.20 N 8.27  $COCH_3$  12.08

3-[(β-Diäthylamino-äthyl)-aminomethylen]-oxindol: Entsteht aus Oxindolaldehyd und überschüssig. *N,N*-Diäthyl-äthylendiamin. Aus Benzol blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 123°.

$C_{15}H_{21}ON_3$  (259.2) Ber. C 69.45 H 8.17 N 16.21 Gef. C 69.64 H 8.01 N 15.63

3-[(β-Carbäthoxy-äthyl)-aminomethylen]-oxindol: 1,6 g Oxindolaldehyd und 1,53 g β-Amino-propionsäureäthylester-hydrochlorid wurden in Pyridin 1/2 Stde. bei Wasserbadtemperatur gehalten, nach dem Abdampfen des Pyridins der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit wenig verd. Schwefelsäure durchgeschüttelt. Der Chloroform-Rückstand kristallisierte beim Anreiben mit Äther. Aus Alkohol bräunliche Blättchen vom Schmp. 107°.

$C_{14}H_{16}O_3N_2$  (260.1) Ber. C 64.58 H 6.20 N 10.77 Gef. C 64.38 H 6.12 N 10.63

3-[(β-Phenyl-äthyl)-aminomethylen]-oxindol: Die Verbindung wurde wie vorstehend beschrieben aus Oxindolaldehyd und Phenyläthylamin-hydrochlorid dargestellt. Aus Alkohol blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 158°.

$C_{17}H_{16}ON_2$  (264.1) Ber. C 77.30 H 6.11 N 10.61 Gef. C 77.05 H 6.06 N 10.21

## 126. Wilhelm Franke und Liselotte Krieg: Purinoxydierende Fermente aus Schimmelpilzen, II. Mittel.: Zur Kenntnis der Aspergillus-Uricase\*) \*\*)

[Aus dem Institut für Gärungswissenschaft und Enzymchemie an der Universität Köln]  
(Eingegangen am 17. März 1952)]

Die unlängst in *Aspergillus fumigatus* (und anderen Schimmelpilzen) entdeckte Uricase wurde hinsichtlich ihrer Eigenschaften, ihres Wirkungsmechanismus und ihrer Reaktionsprodukte näher untersucht. Das leicht extrahierbare Ferment erweist sich als eine typische, auch mit Acceptorfarbstoffen reagierende Aerodehydrase, sehr ähnlich der früher untersuchten sog. Glucose-oxydase aus Schimmelpilzen. Beim Wirkungsoptimum von  $pH$  7 führt sie Harnsäure praktisch quantitativ in Allantoin und  $CO_2$  über.

In der vorangehenden I. Mitteilung war – entgegen älteren Angaben von A. Brunel<sup>1)</sup> für *Aspergillus niger* – das sehr verbreitete Vorkommen harnsäureoxydierender Fermente in Schimmelpilzen verschiedener Gattungen und

\*) Herrn Geheimrat Professor Heinrich Wieland, dem Schöpfer der Dehydrirungstheorie, in dankbarer Verehrung gewidmet.

\*\*) I. Mittel.: W. Franke, E. M. Taha u. L. Krieg, Arch. Mikrobiol. 17, 255 [1952].

1) Bull. Soc. Chim. biol. 21, 388 [1939].