

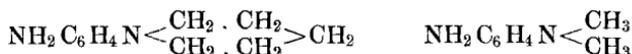
tung der Wirkung am Froscherzen, dass schon nach kleinen Gaben sich relativ sehr früh unter anderen Vergiftungssymptomen Lähmungserscheinungen am Herzen und dem Circulationsapparat documentirten, was stets für die Einführung zu therapeutischen Zwecken ein warnendes Zeichen sein sollte. Local am Auge war weder Anästhesie noch Pupillenwirkung zu constatiren.«

**427. Eug. Lellmann und W. Geller: Ueber die Bildung von Farbstoffen aus *p*-Amidophenylpiperidin.**

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Eingegangen am 11. Juli.)

Das in der vorstehenden Mittheilung beschriebene *p*-Amidophenylpiperidin kann seiner Constitution nach dem *p*-Amidodimethylanilin an die Seite gestellt werden:



und verhält sich daher auch in vielen Beziehungen wie letzteres.

Von besonderem Interesse ist die Fähigkeit dieses Piperidinderivates, durch Oxydation neben anderen Substanzen Farbstoffe zu liefern. So erhält man durch Oxydation neben einer äquivalenten Menge eines primären, secundären oder tertiären aromatischen Amines Indamine von blauem bis grünem Tone. Behufs Darstellung dieser zersetzlichen Farbstoffe giebt man zu einer neutralen kalten Lösung der salzsauren Basen die theoretische Quantität Kaliumbichromatlösung und fällt nach beendigter Oxydation durch Chlorzink.

Führt man die Oxydation neben Metadiaminen, wie Metaphenylen- oder Metatoluyldiamin, aus, so resultiren intensiv blaufärbende Körper, die durch Chlorzink als braunes Pulver gefällt werden können. Bei dieser Oxydation gewinnt man meist anfänglich eine braune Lösung, welche Seide aber dennoch blau färbt und erst auf Zusatz von etwas Soda in blau umschlägt. Ihre Zugehörigkeit zur Gruppe des Toluylenblau documentiren diese Farbstoffe noch durch ihre Veränderlichkeit beim Kochen in sauren Lösungen: das Toluylderivat liefert hierbei einen rothen, das Phenylproduct einen mehr violetten Farbstoff, welche beide aus concentrirten Lösungen durch Kochsalz und Chlorzink gefällt werden können.

Oxydirt man eine alkalische verdünnte Lösung von molecularen Mengen *p*-Amidophenylpiperidin und Phenol mit der theoretischen Menge Ferricyankalium, so scheidet sich ein blaues Indophenol ab; in ähnlicher Weise erhält man aus den Naphtolen mehr violette Farbstoffe, von denen sich hauptsächlich das  $\beta$ -Derivat durch röthlichen Ton und durch seine Löslichkeit in Natronlauge auszeichnet. Diese Indophenole entstehen auch, wenn man eine schwach essigsäure Lösung von salzsaurem Amidophenylpiperidin und dem Phenol mit Eisenchlorid oxydirt.

Die oben erwähnten Indamine lassen sich in normaler Weise in Safranine überführen. Oxydirt man in schwach essigsaurer kalter Lösung ein Molekül salzsaures Amidophenylpiperidin zusammen mit zwei Molekülen salzsauren Anilins, kocht nach 24 stündigem Stehen auf und neutralisirt dann mit Kreide, so erhält man im Filtrat ein Safranin, welches ausgesalzen werden kann und bläulichroth färbt.

Die Analogie im Verhalten unserer Base mit dem *p*-Amidodimethylanilin erstreckt sich auch auf die Bildung eines Farbstoffes vom Typus des Methylenblau: denn giebt man zu einer überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung von salzsaurem Amidophenylpiperidin Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid, so entsteht eine intensiv blaue Lösung, welche auf Zusatz von Kochsalz und Chlorzink den Farbstoff fallen lässt. Derselbe färbt im Vergleich zum Methylenblau etwas grünlich.

#### 428. Otto von der Pfordten: Die niedrigste Verbindungsstufe des Silbers.

(Dritte Mittheilung.)

[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Am Anfang dieser Untersuchung hatte ich mir die Aufgabe gestellt, die Frage nach der Existenz des sogenannten Silberoxyduls zu entscheiden, welches man schon lange in den schwarzen Silberniederschlägen vermuthete, welche sich nicht wie Metall verhalten. Mittelst zweier neuer Darstellungsmethoden waren Präparate gewonnen worden, welche ziemlich charakteristische Eigenschaften zeigten; ich hielt sie in meiner ersten Mittheilung <sup>1)</sup> unbedenklich für das gesuchte Silber-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1458. — Zweite Mittheilung: Diese Berichte XX, 3375.