

Über Gärungsamylalkohol

von

Anton Kailan.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juni 1903.)

Vor einiger Zeit erschien in den Comptes-rendus eine Publikation von M. G. Bemont (*Étude de l'alcool amylique de fermentation. Note de M. G. Bemont*),¹ in der die Behauptung aufgestellt wird, der sogenannte Gärungsamylalkohol bestehe hauptsächlich aus Methyläthylcarbincarbinol, ein Schluß, zu dem der erwähnte Autor auf folgendem Wege gelangt: Bei einer fraktionierten Destillation des über 127° siedenden Anteils des Fuselöls waren ihm von zirka 20 kg 11·2 kg bei 131 bis 131·5° übergegangen; aus dieser großen Konstanz des Siedepunktes schließt nun Bemont, daß der bei dieser Temperatur destillierende Alkohol ein einheitlicher Körper oder eine chemische Spezies (*espèce défini*) sein müsse.

Läßt man diesen Schluß gelten, der bei dem nahen Aneinanderliegen der Siedepunkte der in Frage stehenden Alkohole allerdings sehr gewagt ist, so konnte dieser einheitliche Körper nur mehr das Methyläthylcarbincarbinol sein. Denn sowohl er selbst sowie seine sämtlichen bei der Oxydation erhaltenen Derivate erwiesen sich als optisch aktiv, von den drei primären Amylalkoholen, die da überhaupt nur in Betracht kommen können, besitzt aber nur ein einziger, nämlich der eben erwähnte, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und damit die Möglichkeit, optisch aktiv zu sein.

¹ Comptes-rendus, 133, 1222 (1901).

Ihre geringe und bei den gleichen aber auf verschiedenem Wege erhaltenen Derivaten — z. B. Säure aus Alkohol und Säure aus Aldehyd — verschiedene optische Aktivität erklärt Bemont durch eine mehr oder weniger weitgehende Racemisierung. Dementsprechend hält er denn auch die bei der Oxydation des Gärungsamylalkohols entstehende Säure für Methyläthyllessigsäure, die »wahrscheinlich nur wenig Isopropylessigsäure enthält«. Da nun aber die so von ihm erhaltene Säure bloß ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +2.52^\circ$ zeigte, für die reine aktive Säure jedoch, wie Schütz und Marckwald für die Linkssäure¹ und Taverne,² Höhnel³ und Marckwald⁴ für die Rechtssäure finden, in runder Zahl $[\alpha]_D = \pm 18^\circ$ beträgt, so mußte, wenn Bemont recht hatte, die erwähnte Säure zum größten Teil aus inaktiver Methyläthyllessigsäure bestehen.

Auf Veranlassung des Herrn Hofrates Lieben unternahm ich es nun, diese mit allen bisherigen Annahmen in Widerspruch stehende Behauptung Bemont's auf folgendem Wege auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Es ist bekanntlich die Löslichkeit des isopropylessigsauren Silbers eine sehr viel geringere als die des Silbersalzes der *d*- oder *l*-Methyläthyllessigsäure oder erst vollends der inaktiven Methyläthyllessigsäure.

Es finden nämlich Erlenmeyer und Hell,⁵ daß sich von dem Silbersalze der aus Isobutylcyanür dargestellten Isovaleriansäure im Mittel 0.185 Teile in 100 Teilen Wasser bei 21° lösen. Conrad und Bischoff untersuchten sowohl dieses Salz als auch das Silbersalz der Methyläthyllessigsäure. In 100 Teilen Wasser lösten sich bei 20° vom ersteren im Mittel

¹ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 29, 57 (1896)
 $[\alpha]_D = -17.85^\circ$.

² Rec. des trav. chim. d. P. B., 13, 197, $[\alpha]_D = +17.30^\circ$.

³ Chem. Zentralblatt, 1897, I, 419, $[\alpha]_D = +18^\circ$.

⁴ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 32, 1091 (1899),

$\alpha_D \left(l = \frac{1}{2} \right) = +8^\circ 10'$, also $[\alpha]_D = +17.5^\circ$.

⁵ Annalen, 160, 270.

0·1915, vom letzteren 1·035 bis 1·17 Teile.¹ Beide Säuren wären durch Malonsäureestersynthese gewonnen worden. Die eben erwähnten Bestimmungen wurden ausgeführt durch Abkühlenlassen einer heiß gesättigten Lösung unter beständigem Umrühren mit einem scharfkantigen Glasstabe. Das Silber in der Lösung wurde durch Fällung als AgCl bestimmt. Später untersuchte dieselben beiden Salze auch Sedlitzky² nach der von Raupenstrauch³ beschriebenen Methode. Von dem Silbersalze der aus Isobutylycyanür durch Verseifung erhaltenen Isopropylelessigsäure waren nach der sogenannten Erwärmungsmethode bei 15° 0·2284, bei 26° 0·2658 Teile, nach der Abkühlungsmethode bei 14·2° 0·2271, bei 26° 0·2673, im Mittel also bei 20° 0·2463 Teile in 100 Teilen Wasser enthalten, demnach beträchtlich mehr als die früher erwähnten Forscher gefunden hatten. Für das Silbersalz der durch Malonsäureestersynthese gewonnenen Methyläthylelessigsäure erhielt er folgende Zahlen: Nach der Erwärmungsmethode bei 20·3° 1·1809, nach der Abkühlungsmethode bei 18° 1·1717 Teile in 100 Teilen Wasser. Die Bestimmungen wurden so ausgeführt, daß die gewogene Lösung eingedampft, der Rückstand schwach geglüht und sein Gewicht auf Silbervaleriat umgerechnet wurde.

Hinsichtlich des zuletzt genannten Salzes gelangte neuerdings Marckwald⁴ sowohl nach der Erwärmungs- als auch nach der Abkühlungsmethode zu wesentlich niedrigeren Zahlen. Das in Lösung gegangene Silbersalz bestimmte er meist durch Titration, aber auch einmal zur Kontrolle durch Abdampfen bis zur Trockene. Er fand für das Silbersalz der gleichfalls durch Synthese aus Malonsäureester gewonnenen, also inaktiven Methyläthylelessigsäure bei 16° eine Löslichkeit von 0·869 bis 0·88, bei 20° eine solche von 0·94 g in 100 cm³ wässriger Lösung. Gleichzeitig wies er nach, daß das Salz *d-l*-Gemisch und nicht Racemat ist.

¹ Annalen, 204, 155.

² Monatshefte für Chemie, 8, 563 und 573.

³ Ebenda, 6, 563.

⁴ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 32, 1091 (1899).

Das Silbersalz der reinen *l*-Methyläthyllessigsäure zeigt nach Schütz und Marckwald¹ eine Löslichkeit von 0·675 bis 0·692 g in 100 cm³ der Lösung bei 16°, das der entsprechenden *d*-Säure eine solche von 0·68 bei 16° und von 0·735 bei 20°, bezogen auf 100 cm³ Lösung nach den von Marckwald ausgeführten Bestimmungen.²

Wenn man nun den Gärungsamylalkohol bis zur entsprechenden Säure oxydierte, von letzterer das Silbersalz darstellte und dieses fraktioniert auskristallisieren ließ, so konnte man leicht entscheiden, ob Bemont's Ansicht über die Zusammensetzung dieser Säure und demnach auch des Gärungsamylalkohols die richtige war oder die bisherige Annahme. Denn hatte Bemont recht, so mußte der größere Teil des so erhaltenen Salzes nicht nur das isopropylessigsäure Silber bei weitem, sondern sogar das Salz der optisch aktiven Säure ziemlich beträchtlich an Löslichkeit übertreffen, während im entgegengesetzten Falle die überwiegende Menge des Salzes nur eine von der des isopropylessigsäuren Silbers wenig verschiedene Löslichkeit zeigen mußte.

Ich untersuchte Alkohole verschiedenen Ursprungs, die ich sämtlich von Kahlbaum aus Berlin bezog. Der erste Alkohol war der in der Preisliste der genannten Firma als pyridinfreier Amylalkohol bezeichnete, der aus dem gewöhnlichen — also wahrscheinlich aus Kartoffelfuselöl, möglicherweise aber auch aus einem Gemische von Fuselölen verschiedenen Ursprungs erhaltenen — durch Behandlung mit Säure dargestellt war. Außerdem untersuchte ich noch die Gärungsamylalkohole aus Melasse, aus Mais und aus Kartoffeln. Sämtliche Alkohole prüfte ich nach dem Trocknen mit Pottasche und Fraktionieren im Halbschattenapparate von Laurent und fand alle optisch aktiv und zwar linksdrehend. Am stärksten optisch aktiv war der aus Melasse gewonnene, worauf ja erst jüngst auch Marckwald³ hingewiesen hat.

Da es nun nicht von vornherein ausgeschlossen war, daß die direkt durch Oxydation erhaltene Säure ein anderes

¹ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 29, 58 (1896).

² Ebenda, 32, 1091 (1899).

³ Ebenda, 35, 1539 (1902).

Verhalten zeigte als die aus dem gleichfalls bei der Oxydation entstehenden Aldehyd gewonnene, so wurde stets nur die Hälfte der Menge Chromsäuremischung angewendet, die nötig gewesen wäre, um den gesamten Alkohol bis zur Säure zu oxydieren. Auf diese Weise erhielt ich immer auch noch beträchtliche Mengen Aldehyd, der dann für sich weiter oxydiert wurde.¹

Durch Kochen der Säure mit überschüssigem Ag_2CO_3 wurde das Silbersalz dargestellt, das ich dann fraktioniert auskrystallisieren ließ. Die Ermittlung der Löslichkeit einer solchen Fraktion geschah in der Weise, daß ein Teil des betreffenden Salzes nach vorherigem Abpressen zwischen Filterpapier behufs Entfernung der anhaftenden Mutterlauge mit einer zur Lösung sicher ungenügenden Wassermenge versetzt und nun mindestens sechs Stunden in einem Schüttelapparate bei Zimmertemperatur geschüttelt wurde; weiteres Schütteln erwies sich als überflüssig, wie ich mich in einem speziellen Falle überzeugte, da nach zwölfstündigem und nach dreißigstündigem

¹ Die Ausführung der Oxydation selbst geschah in der Weise, daß ich die nach dem erwähnten Grundsätze berechnete Menge Chromsäuremischung zu dem fast siedenden Alkohol rasch zutropfen ließ, sodann noch einige Zeit am Rückflußkühler kochte und hierauf abdestillierte. Die im Destillat sich abscheidende ölige Schicht wurde von der wässerigen Lösung getrennt, letztere mit Na_2CO_3 schwach alkalisch gemacht, erstere dagegen destilliert. Der Teil, welcher unter 100° überging und demnach den Aldehyd enthalten mußte, wurde nun zur Entfernung der Säure mit einer Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt. (Das letztere Salz wurde an Stelle des sekundären verwendet, um eine etwaige Kondensation des Aldehyds zu vermeiden.) Hierauf wurde dieser Anteil mit CaCl_2 getrocknet und durch Fraktionierung im Kohlsäurestrom der Aldehyd gewonnen. Der Rest der oben erwähnten öligen Schicht wurde mit Natriumcarbonatlösung durchgeschüttelt bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, sodann im Scheidetrichter von der wässerigen Lösung getrennt, mit Pottasche getrocknet und endlich durch fraktionierte Destillation der Alkohol, der der Oxydation entgangen war, vom Ester getrennt. Die alkalischen wässerigen Lösungen wurden vereinigt, bis fast zur Trockne eingedampft und mit Schwefelsäure versetzt; dabei schied sich eine ölige Schicht, die von der wässerigen getrennt, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und destilliert wurde. Die so erhaltene Säure ging meist mit Ausnahme von einigen Tropfen Vorlauf innerhalb 2 bis 3° über. Bei den im folgenden angegebenen Siedepunkten ist immer bereits die Korrektur für den nicht im Dampf befindlichen Quecksilberfaden berücksichtigt.

Schütteln die in Lösung gegangene Salzmenge nicht größer war als nach sechsstündigem Schütteln. Die Ermittlung dieser in Lösung gegangenen Menge selbst geschah nach zwei verschiedenen Methoden, die meist beide zugleich behufs besserer Kontrolle ausgeführt wurden. Nach der ersten Methode wurde die Lösung vom überschüssigen Silbersalz abfiltriert, gewogen und in einer gleichfalls gewogenen Berliner Schale im Vakuum über Schwefelsäure, vor Licht geschützt, bis zur Trockene eingedampft; so wurden stets nahezu farblose Krystalle von Silbersalz erhalten, die ich dann, um auch die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen, noch einige Stunden über Schwefelsäure im Vakuum stehen ließ. Nun wurde gewogen, sodann geglüht und durch eine zweite Wägung der Rückstand an metallischem Silber ermittelt. Aus diesen beiden Wägungen sah ich dann, ob reines valeriansaures Silber vorlag.

Die zweite Methode bestand in der Anwendung der Volhard'schen Silberbestimmung. Ich stellte mir zu diesem Zwecke zirka $\frac{1}{20}$ normale Rhodankaliumlösung her. (Die zuerst verwendete Lösung entsprach im Kubikzentimeter 0·005325 g Silber oder 0·01031 g Silbervaleriat, die später verwendete im Kubikzentimeter 0·00614 g Silber oder 0·0119 g Silbervaleriat.) Als Indikator benützte ich Eisenammoniumalaun, mit Salpetersäure angesäuert. Bei den ersten Bestimmungen wurden 20 bis 40 cm^3 der Silbersalzlösung titriert; später jedoch wurde auch die zu titrierende Lösung abgewogen und das Resultat wie bei der Eindampfanalyse auf 100 g Lösung umgerechnet; wiewgleich bei der geringen Löslichkeit der in Frage stehenden Salze der Unterschied zwischen der in 100 Kubikzentimeter und der in 100 Gramm Lösung enthaltenen Silbersalzmenge selbst im ungünstigsten Falle (d. h. bei dem Leichtestlöslichen) höchstens $1\frac{0}{10}$ betragen konnte, in der Regel aber viel geringer war.²

¹ Journal für prakt. Chemie (N. F.), 9, 217; Annalen, 190, 1; Zeitschr. für analyt. Chemie, 13, 171; 17, 482; nach Fresenius: Quantitative Analyse, II, 465, 6. Aufl., 2. Abd. (1896).

² Von der leichtest löslichen Fraktion des Silbersalzes der zuerst untersuchten Säure wogen 100 cm^3 Lösung bei 20° 100·702 g; sie enthielten 0·8551 g Silbersalz; in 100 Gramm Lösung befanden sich daher 0·8492 g Salz.

Die Übereinstimmung der durch die Eindampfanalyse und der durch Titration gefundenen Resultate gaben mir gleichfalls ein Kriterium dafür, ob reines valeriansaures Silber vorlag oder nicht. Denn war dieses Salz durch Silbersalze niedrigerer Säuren verunreinigt, so mußte die Titration — da ja die dabei ermittelte Silbermenge in der Lösung auf reines Valeriat umgerechnet wurde — höhere Zahlen geben als die Eindampfanalyse, während umgekehrt die letztere wieder höhere Zahlen liefern mußte, wenn etwa das Silbersalz noch durch das Salz eines anderen Metalls verunreinigt war.

Die Frage, ob im Gärungsamylalkohol auch noch normaler Amylalkohol enthalten ist, wie dies z. B. Wischnegradsky¹ behauptet, konnte ich durch meine Löslichkeitsbestimmungen nicht beantworten, da sich die Löslichkeit des normalen Silbervaleriat zu wenig von der des Isovaleriat unterscheidet. Denn in 100 Teilen Wasser findet Fürth² für das normale Silbervaleriat nach der Erwärmungsmethode bei 13·4° eine Löslichkeit von 0·2714 Teilen, nach der Abkühlungsmethode bei 13·8° eine solche von 0·2721 Teilen.

Im nachstehenden will ich nun das Resultat meiner Untersuchungen geben. Ich möchte übrigens gleich hier erwähnen, daß ich stets für die Löslichkeit der schwerst löslichen Fraktion Zahlen erhielt, die mit den Angaben der älteren Autoren (Erlenmeyer und Hell, Conrad und Bischoff) für isopropylelessigsaures Silber recht gut übereinstimmten, dagegen um zirka ein Fünftel niedriger waren als die von Sedlitzky für das gleiche Salz gefundenen Werte.

Ich fand nämlich in guter Übereinstimmung untereinander eine Löslichkeit von zirka 0·2 g in 100 g Lösung bei 18 bis 20° gegen die von Sedlitzky gefundene von 0·246 g bei 20°. Allerdings machen meine Zahlen keinen Anspruch auf besondere Genauigkeit — die ja auch durch die Natur der mir gestellten Aufgabe gar nicht erfordert war — da ich ja vor allem nicht im Thermostaten, sondern bei Zimmertemperatur

Demnach betrug der Unterschied zwischen der in 100 *cm*³ und der in 100 g gelösten Menge nur zirka 0·70/10.

¹ Annalen, 190, 328.

² Monatshefte für Chemie, 9, 308 (1888).

schüttelte, so daß Temperaturschwankungen von 1 bis 2° vorkommen konnten; immerhin ist es merkwürdig, daß auch, wie bereits erwähnt, Marckwald für das inaktive methyläthyl-essigsäure Silber eine um zirka ein Fünftel kleinere Löslichkeit findet, als Sedlitzky für dasselbe Salz ermittelte.

I. Pyridinfreier Gärungsamylalkohol.

Die physikalischen Konstanten des verwendeten Alkohols sowie der daraus durch Oxydation erhaltenen Derivate waren folgende:

	Siedepunkt	Druck	Spezifisches Gewicht, auf Wasser		$[\alpha]_D^{20}$ ¹
			von 4° bezogen		
Ursprünglicher Alkohol	130·6—131·1°	747	0·8110 bei 19°		—1·25°
			0·8099 » 21°		
Der Oxydation					
entgener Alkohol	130—131°	—	0·8115 » 20°		—1·32°
Säure	173·5—175·5°	750	0·931 » 18·5°		+2·38°
			0·866 » 17·5°		
Aldehyd	92—93°	—	0·865 » 20°		+4·75°
Ester	188·5—192·5°	748	0·8544 » 21°		+4·56°

Zum Vergleich möchte ich anführen, daß für das reine *l*-Methyläthylcarbincarbinol, wie Marckwald² findet, $s_{40}^{20} = 0·816$ und $[\alpha]_D^{20} = -5·9°$ beträgt. An der gleichen Stelle zeigt auch Marckwald, daß das Drehungsvermögen bei Mischungen von aktivem und inaktivem Amylalkohol völlig proportional dem Gehalt an aktivem Alkohol ist. Demnach mußte der in Frage stehende Alkohol ($[\alpha]_D = -1·25°$) zirka 21% *l*-Methyläthylcarbincarbinol enthalten; ob dagegen der Rest gemäß der Ansicht Bemont's hauptsächlich aus inaktivem Methyläthylcarbincarbinol oder aber nach der bisherigen Annahme größtenteils aus Isopropylcarbincarbinol bestand, das sollte eben die Löslichkeit des Silbersalzes der Säure zeigen, die ich durch Oxydation aus diesem Alkohol erhielt.

¹ Die hier und im folgenden für das Drehungsvermögen angeführten Zahlen sind stets das Mittel von 5 bis 6 Beobachtungen.

² Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 34, 490 (1901).

Schütz und Marckwald¹ haben gefunden, daß für die reine *l*-Methyläthyllessigsäure $s_{40}^{20} = 0.936$ und $[\alpha]_D = -17.85^\circ$ beträgt; es mußte daher unter der Bedingung, daß auch für die Säure das früher für ein Gemisch von aktivem und inaktivem Amylalkohol Gesagte galt, die von mir erhaltene Säure ($[\alpha]_D = +2.38^\circ$) gegen 14% an aktiver Methyläthyllessigsäure enthalten.

Es ist merkwürdig, daß sowohl hier als auch bei allen später untersuchten Alkoholen der Aldehyd ein stärkeres Drehungsvermögen besaß als die übrigen bei der Oxydation erhaltenen Körper; während bei den von Erlenmeyer und Hell² und von Bemont ausgeführten Oxydationen der Aldehyd sich gerade als das am schwächsten optisch aktive Produkt erwies. Die beiden zuerst genannten Forscher erhielten nämlich aus einem Amylalkohol, für den $\alpha_D = -14^\circ$ ($l = 5$) betrug, eine Säure von $\alpha_D = +35$ bis $+36^\circ$ ($l = 5$), einen Ester von $\alpha_D = +33$ bis $+34^\circ$ ($l = 5$) und endlich einen Aldehyd, den sie aus der Bisulfitverbindung durch Soda abgeschieden, mit einem Drehungsvermögen $\alpha_D = +4.2$ bis $+4.5^\circ$ ($l = 5$), während bei Bemont $[\alpha]_D$ für den der Oxydation unterworfenen Alkohol $-0^\circ 5.55'$, für die Säure $+2^\circ 31.3'$, für den Ester $+3^\circ 14.8'$ und für den Aldehyd $+0^\circ 22.7'$ betrug.

A. Das Silbersalz der direkt aus dem Alkohol durch Oxydation erhaltenen Säure.

Ungefähr 11 g der obigen Säure wurden mit Wasser und Ag_2CO_3 am Rückflußkühler durch 10 Stunden gekocht, heiß filtriert und die Mutterlauge, aus der sich beim Erkalten etwa $2\frac{1}{2}$ g Silbersalz ausgeschieden hatten (III. Fraktion der folgenden Zusammenstellung), da sie noch stark sauer reagierte, in den Kochkolben zurückgegossen, der Niederschlag auf dem Filter, der sich während des ersten Filtrierens in der Hitze abgeschieden hatte und der anscheinend aus einem Gemenge

¹ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 29, 56 (1896).

² Annalen, 160, 257.

von Silbervaleriat und Silbercarbonat bestand, dazu gespült und endlich der gesamte Kolbeninhalt noch mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht und dann heiß filtriert. Das Filtrat erwies sich als nur mehr ganz schwach sauer, demnach mochten zirka 22 g Silbersalz entstanden sein. Davon waren zirka 13 g überhaupt nicht in Lösung gegangen oder bereits während des Filtrierens ausgefallen; sie bildeten die I. Fraktion.

Ein Teil davon wurde durch Umkrystallisieren gereinigt und analysiert. 0·3658 g des vakuumtrockenen Salzes hinterließen beim Glühen 0·1896 g Silber = 51·83% (51·65%, berechnet für $C_5H_9O_2Ag$).

Schon der Umstand, daß mehr als die Hälfte des Silbersalzes, das überhaupt entstehen konnte, selbst in der Hitze ungelöst blieb, sprach gegen die Richtigkeit von Bemont's Ansicht, da die zugesetzte Wassermenge so gewählt war, daß, falls wirklich der größte Teil der Säure inaktive Methyläthyl-essigsäure war, fast alles Silbersalz in der Hitze in Lösung gehen mußte, denn nach Sedlitzky lösen sich vom Silbersalz der eben genannten Säure bei 80° zirka 24 g im Liter.

Beim Erkalten des oben erwähnten Filtrats schied sich gleichfalls Silbersalz aus und zwar zirka 3½ g (II. Fraktion).

Die davon abfiltrierte Mutterlauge wurde bei vermindertem Druck bis auf zirka 400 cm^3 eingedampft, über Nacht stehen gelassen und von dem ausgeschiedenen Silbersalz (zirka 1 g, IV. Fraktion) abfiltriert.¹ Sodann wurde sie im Vakuum über Schwefelsäure bis auf einen geringen Teil verdunsten gelassen. Die sich abscheidenden Krystalle bilden die V. Fraktion (zirka 1½ g). Der Rest der Mutterlauge wurde auf gleiche Weise bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand bildete die VI. Fraktion (zirka ½ g).

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben:

¹ 40 cm^3 dieser Mutterlauge verbrauchten beim Titrieren bei 13° 20·0 cm^3 Rhodanlösung (1 cm^3 = 0·005325 g Silber oder 0·01031 g Silbervaleriat); es waren also in 100 cm^3 0·5155 g und in der gesamten Mutterlauge noch zirka 2 g Silbervaleriat.

Fraktion	Gewicht in Gramm			Prozent Ag, berechnet 51·65	Verbraucht Kubikzenti- meter KCNS 0·005325 g Ag in Kubik- zentimeter	In 100 g Lösung enthalten		Temperatur beim Filterieren
	Lösung	Eindampf- Rückstand	Glüh- Rückstand			Gramm Silber	Gramm Silbervaleriat	
I, 13 g.....	17·46 g	—	—	—	3·65	0·111	0·216	21°
II, 3 1/2 g.....	40 cm ³	—	—	—	8·8	0·117	0·227	18°
	47·96	0·1098	0·0562	51·2	—	0·117	0·229	18°
III, 2 1/2 g.....	20 cm ³	—	—	—	4·5	0·120	0·232	18°
	67·78	0·1566	0·0806	51·4	—	0·119	0·231	18°
IV, 1 g.....	40 cm ³	—	—	—	10·55	0·140	0·272	20°
V, 1 1/2 g.....	20 cm ³	—	—	—	6·25	0·166	0·322	17°
VI, 1/2 g.....	13·23 g	—	—	—	13·45	0·534	1·049	20°

Die Löslichkeit der letzten (VI.) Fraktion war demnach, wenn sie wirklich aus reinem Silbervaleriat bestand, etwas größer als die von Marckwald sowohl für das Silbersalz der aktiven als auch der inaktiven Methyläthylelessigsäure gefundene, dagegen noch immer kleiner als die von Sedlitzky für das Silbersalz der letzten Säure ermittelte.

Wenn wir nun die obigen Bestimmungen betrachten und dabei bloß die in Lösung gegangenen 9 g ins Auge fassen, so sehen wir, daß die Fraktionen II, III und IV, die zusammen etwa vier Fünftel (7 g) dieser Salzmenge umfassen, eine von der des isopropylelessigsauren Silbers nur wenig verschiedene Löslichkeit zeigen, mithin zum überwiegenden Teil aus diesem bestehen müssen. Das gleiche gilt selbstverständlich von der ersten, selbst in der Hitze nicht in Lösung gegangenen Fraktion. Somit muß auch die Säure, aus der dieses Salz erhalten wurde, zum größten Teil aus Isopropylelessigsäure bestehen und demnach ist für sie Bemont's Ansicht widerlegt.

Aus dem Drehungsvermögen dieser Säure haben wir, wie bereits erwähnt, einen Gehalt an *d*-Methyläthylelessigsäure von gegen 14%₀ berechnet. Wir wollen nun versuchen, die Menge leichter löslichen — also offenbar methyläthylelessigsauren — Silbersalzes aus der Löslichkeit und Größe der einzelnen Fraktionen abzuschätzen. Zu diesem Zwecke wollen wir die Löslichkeit des isopropylelessigsauren Silbers aus schon erwähnten Gründen zu rund 0·2 g in 100 g bei 18 bis 20° annehmen und die Beeinflussung dieser Löslichkeit durch die größeren oder geringeren Beimengungen von leichter löslichem Salz unberücksichtigt lassen, zumal mit Ausnahme der letzten Fraktion die Lösung stets weit entfernt war, auch an letzterem Salz gesättigt zu sein.

Demnach konnte in der I. Fraktion etwa höchstens 1 g, in der II. und III. Fraktion vielleicht ein Sechstel, also zusammen zirka 1 g, in der IV. Fraktion weniger, in der V. Fraktion mehr als ein Drittel, also etwa 0·3 g und 0·6 g an leichter löslichem Salz enthalten sein. Die letzte Fraktion (gegen $\frac{1}{2}$ g) wollen wir annehmen, bestünde ganz aus dem leichter löslichen Salze, obgleich wahrscheinlich auch sie noch etwas von dem schwer löslichen Salze enthielt.

Zusammen würde sich demnach nach dieser rohen Schätzung ein Gehalt von etwa $3\frac{1}{4}$ bis $3\frac{1}{2}$ g an leichter löslichem, also offenbar methyläthylelessigsäurem Silber ergeben, bei einer Gesamtmenge von 22 g. Dies würde ungefähr 15% entsprechen und mit dem aus dem Drehungsvermögen berechneten Gehalt an *d*-Methyläthylelessigsäure recht gut übereinstimmen. Mithin können, wenn überhaupt, jedenfalls nur sehr geringe Mengen von inaktiver Methyläthylelessigsäure vorhanden sein.

Da ich in der letzten Fraktion, wie bereits erwähnt, eine etwas zu große Löslichkeit gefunden hatte, so stellte ich mir neuerdings aus meiner Säure Silbersalz dar. Eine Analyse desselben ergab: 0.999 g Salz hinterließen gegläht 0.5143 g 51.47% (berechnet 51.65). Ungefähr 16 g des Silbersalzes wurden nun mit 120 bis 130 g Wasser durch 8 Stunden bei etwa 20° geschüttelt und dann filtriert. 100 cm³ des Filtrates, die 100.702 g wogen, hinterließen beim Eindampfen einen Rückstand von 0.8551 g; somit waren in 100 g Lösung bei 20° 0.8492 g Salz enthalten.

Diese Zahl ist größer als die von Marckwald für das aktive, dagegen kleiner als die von dem gleichen Autor für das inaktive methyläthylelessigsäure Silber gefundene.

Jedoch braucht man zur Erklärung dieser etwas größeren Löslichkeit noch nicht die Anwesenheit des letztgenannten Salzes anzunehmen. Wenn vielmehr bloß isovaleriansäures und *d*-methyläthylelessigsäures Silber, beide im Überschuß, dem Wasser zur Lösung geboten wurden, so müßten sich, wenn die Salze in wässriger Lösung gar nicht dissoziiert wären, beide bei ihrer Schwerlöslichkeit unabhängig voneinander lösen und es müßte somit die Löslichkeit des Gemisches gleich der Summe der Löslichkeiten der beiden Salze für sich, also $= 0.73 + 0.2 = 0.93$ werden. Da nun aber beide Salze in wässriger Lösung stark dissoziiert sind, so muß, da sie ein Ion, das Silberion, gemeinsam haben, die Löslichkeit herabgedrückt werden und somit kleiner sein als die erwähnte Summe, aber jedenfalls größer sein als die des leichter löslichen Salzes, zumal die nicht dissoziierten Anteile unabhängig voneinander in Lösung gehen.

Ich will nun versuchen, diese Löslichkeit zu berechnen nach der Art, wie dies jüngst von Pomeranz¹ für das Gemisch des *d-l*-methyläthyllessigsäuren Silbers durchgeführt wurde; dementsprechend will ich auch analoge Bezeichnungen wählen. Es bedeute also:

L die Löslichkeit des Gemenges beider Salze;

l_1 die Löslichkeit des isovaleriansäuren Silbers allein;

l_2 die Löslichkeit des *d*-methyläthyllessigsäuren Silbers allein;

C_1 und C_2 die Konzentration des nicht dissoziierten Isovaleriansäure, beziehungsweise Methyläthylacetats in der Lösung;

c_1 und c_{1ag} die Konzentration der Säure-, beziehungsweise Silberionen für das erste Salz, wenn allein in Lösung;

c_2 und c_{2ag} dasselbe für das zweite Salz;

c'_1 und c'_2 die Konzentration der beiden Säureionen in der Lösung des Gemisches;

c'_{ag} die Konzentration der gemeinsamen Silberionen in der Lösung des Gemisches;

α_1 und α_2 die Dissoziationsgrade.

Dann gelten in den Lösungen der einzelnen Salze die Gleichungen:

$$C_1 = k_1 c_1 c_{1ag} = k_1 c_{1ag}^2 \quad \text{wegen } c_1 = c_{1ag}$$

und

$$C_2 = k_2 c_2 c_{2ag} = k_2 c_{2ag}^2 \quad \text{wegen } c_2 = c_{2ag}.$$

Nach der Mischung muß aber natürlich $c'_{ag} c'_1 = c_{1ag}^2$ bleiben und $c'_{ag} c'_2 = c_{2ag}^2$; daher $c'_{ag} (c'_1 + c'_2) = c_{1ag}^2 + c_{2ag}^2$ und, da natürlich $c'_{ag} = c'_1 + c'_2$ sein muß, so folgt

$$c'_{ag} = \sqrt{c_{1ag}^2 + c_{2ag}^2}.$$

Nun ist aber $l_1 = C_1 + c_{1ag}$ und $l_2 = C_2 + c_{2ag}$ und

$$L = C_1 + C_2 + c'_{ag} = C_1 + C_2 + \sqrt{c_{1ag}^2 + c_{2ag}^2}.$$

Es ist ferner

$$C_1 = l_1 (1 - \alpha_1); \quad c_{1ag} = \alpha_1 l_1$$

$$C_2 = l_2 (1 - \alpha_2); \quad c_{2ag} = \alpha_2 l_2;$$

¹ Monatshefte für Chemie, 23, 747.

so finden wir

$$L = l_1(1-\alpha_1) + l_2(1-\alpha_2) + \sqrt{(\alpha_1 l_1)^2 + (\alpha_2 l_2)^2}.$$

Was die Dissoziationsgrade anbelangt, so hat Marckwald¹ aus den von Rudolphi² für die Leitfähigkeit gesättigter Lösungen des Silberbutyrats und Isovalerats gefundenen Werten nach der Gleichung $\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda \infty}$ den Dissoziationsgrad α für die 0·03normale Lösung des Butyrats zu 0·7, für eine 0·01normale Lösung des Isovalerats zu 0·84 berechnet. α_1 ist demnach 0·84, während wir α_2 , den Dissoziationsgrad des Methyläthylacetats, gleich dem der etwa gleich konzentrierten Lösung des Butyrats, also gleich 0·7 setzen wollen. Es ist ferner $l_1 = 0\cdot2$ Teile in 100 Teilen, $l_2 = 0\cdot73$ Teile;³ also bekommen wir:

$$L = 0\cdot2\cdot0\cdot16 + 0\cdot73\cdot0\cdot3 + \sqrt{(0\cdot2\cdot0\cdot84)^2 + (0\cdot73\cdot0\cdot7)^2} = 0\cdot79,$$

also einen Wert, der um zirka 7⁰/₁₀ kleiner ist als der von mir gefundene (0·849). Setzt man den von Sedlitzky für die Löslichkeit des isovaleriansauren Silbers gefundenen Wert $l_1 = 0\cdot246$ ein, so findet man $L = 0\cdot81$ Teile in 100 Teilen.

B. Das Silbersalz der aus dem Aldehyd durch Oxydation gewonnenen Säure.

Aus dem bereits besprochenen, aus pyridinfreiem Amylalkohol dargestellten Aldehyd erhielt ich durch Oxydation mit Chromsäuremischung in verhältnismäßig schlechter Ausbeute eine Säure, die mir, abgesehen von einem geringfügigen Vorlauf, bei 173 bis 175·5° übergang (Barometerstand 743 mm).

6·5 g dieser Säure wurden mit einem Überschuß von Ag₂CO₃ und zirka ³/₄ l Wasser durch 15 Stunden am Rückflußkühler gekocht und heiß filtriert. Das Filtrat war nur mehr ganz schwach sauer. Der Rückstand auf dem Filter wurde mit

¹ Ber., 32, 1090.

² Zeitschr. für physik. Chemie, 17, 277.

³ Wie bereits erwähnt, findet Marckwald, daß vom *d*-Methyläthylacetat bei 20° 100 cm³ wässrige Lösung 0·735 g enthalten, demnach 100 g zirka 0·73 g.

abermals zirka $\frac{3}{4}$ l Wasser in den Kolben zurückgespült, wieder gekocht und heiß filtriert. Aus dem zuerst erhaltenen Filtrat hatten sich beim Erkalten zirka $2\frac{1}{4}$ g Salz ausgeschieden. Eine davon gemachte Analyse ergab: 0·4223 g ergaben gegläht 0·218 g Silber = 51·62% (51·65 berechnet).

Der Rest dieses Salzes bildete die erste Fraktion. 40 cm^3 von dieser Mutterlauge verbrauchten bei 14° 11·95 cm^3 Rhodanlösung, demnach waren in 100 cm^3 0·308 g und in den $\frac{3}{4}$ l zirka $2\frac{1}{4}$ g Silbervaleriat. Diese geringe Löslichkeit deutete schon an, daß nicht viel an leichter löslichem Silbersalz vorhanden sein konnte. Aus dem nach dem zweiten Kochen erhaltenen Filtrat schieden sich beim Erkalten zirka 2 g Salz aus (Fraktion Ia). Von dieser Mutterlauge selbst verbrauchten 40 cm^3 bei 14° 9·1 cm^3 Rhodanlösung, demnach waren in 100 cm^3 0·235 g und in der gesamten Menge zirka $1\frac{3}{4}$ g noch in Lösung. Da nun diese Löslichkeit nur mehr sehr wenig von der des isovaleriansauren Silbers abwich, so konnte hier nur mehr sehr wenig leichter lösliches Salz vorhanden sein. Demnach hielt ich es für überflüssig, die beim langsamen Eindampfen sich abscheidenden Fraktionen auf ihre Löslichkeit zu prüfen, sondern ich dampfte bis auf ein Sechstel ein, ließ über Nacht stehen und titrierte dann 20 cm^3 der bei 20° filtrierten Lösung, sie verbrauchten 6·55 cm^3 Rhodanlösung; es waren also in 100 cm^3 0·174 g Silber oder 0·338 g Silbervaleriat enthalten. Nun wurde diese Mutterlauge bis auf zirka 20 cm^3 eingedampft, dann unter öfterem Umrühren mit einem scharfkantigen Glasstabe mehrere Stunden stehen gelassen, bei 19° filtriert und vom Filtrat 15 cm^3 titriert; sie verbrauchten 7·05 cm^3 Rhodanlösung; es waren also in 100 cm^3 0·485 g Valeriat. Demnach hatte die Löslichkeit selbst bei so starkem Eindampfen noch immer nicht die des optisch aktiven Silbersalzes erreicht.

Die zuerst erhaltene Mutterlauge wurde im Vakuum eingedampft bis auf zirka 80 bis 100 cm^3 , wobei sich zirka $1\frac{1}{4}$ g abschieden (II. Fraktion). Von der Mutterlauge beanspruchten 20 cm^3 bei 18° 14·25 cm^3 KCNS, also in 100 cm^3 0·735 g Silbervaleriat. Nun wurde bis zur Trockene eingedampft und vom Rückstand eine Löslichkeitsbestimmung gemacht (III. Fraktion).

Das Resultat der Löslichkeitsbestimmungen war folgendes:

Fraktion	Gewicht in Gramm			Prozent Ag, berechnet 51·65	Verbraucht Kubikzentimeter KCNS 0·005325 g Ag in Kubikzentimeter	In 100 g Lösung enthalten		Temperatur beim Filtrieren
	Lösung	Eindampf-	Glüh-Rückstand			Gramm Silber	Gramm Silbervaleriat	
I, 2 ¹ / ₄ g.....	32·0	0·0659	0·0343	51·9	—	0·107	0·206	19°
Ia, 2 g.....	20 cm ³	—	—	—	3·8	0·101	0·197	20°
II, 1 ¹ / ₄ g.....	42·3	0·0846	0·0434	51·2	—	0·103	0·200	20°
III, gegen ³ / ₄ g.....	40 cm ³	—	—	—	10·3	0·137	0·265	20°
	33·01	0·2512	0·1312	52·2	—	0·398	0·761	19°

Von den 13 g Silbersalz, die überhaupt entstehen konnten und die, da ja die Lösung fast neutral war, offenbar auch entstanden waren, waren demnach bei dem zweimaligen Kochen zirka 8 bis 8¹/₄ g in der Hitze in Lösung gegangen, demnach waren gegen 5 g ungelöst geblieben. Dieses letztere Salz dürfte demnach kaum nennenswerte Mengen des Leichtlöslichen enthalten haben. Von der Fraktion I dürfte wohl

kaum mehr als ein Zwanzigstel oder etwa 0.1 g, von der Fraktion Ia wohl gar nichts leicht löslich gewesen sein. Von der Fraktion II wollen wir etwa ein Viertel oder zirka 0.3 g, von der letzten Fraktion alles oder etwa 0.6 g der leicht löslichen Modifikation zurechnen, endlich dürften von der letzteren wohl auch noch etwa 0.3 bis 0.4 g in der beim zweiten Kochen erhaltenen Mutterlauge gewesen sein. Wir finden also zusammen nur etwa 1½ g leichter lösliches, also offenbar *d*-methyläthyllessigsäures Silber unter einer Gesamtmenge von zirka 13 g oder etwa 11 bis 12%.

Es muß daher auch die aus dem Aldehyd dargestellte Säure zum größten Teil aus Isovaleriansäure bestehen. Und da wir das gleiche schon für die aus dem Alkohol direkt erhaltene Säure nachgewiesen haben, endlich auch der der Oxydation entgangene Alkohol ein vom ursprünglichen kaum merklich verschiedenes Rotationsvermögen zeigte, so folgt wohl mit Sicherheit, daß dieser hier untersuchte Alkohol zum größten Teil aus dem der Isovaleriansäure entsprechenden Isopropylcarbincarbinol bestehen muß und nicht, wie Bemont angenommen hatte, aus Methyläthylcarbincarbinol. Vielmehr dürfte vom letzteren nur soviel vorhanden sein, als sich aus dem Rotationsvermögen des Gemisches berechnen läßt, demnach nur eine und zwar die Linksmodifikation im Amylalkohol vorkommen.

II. Amylalkohol aus Melassesprit.

Die physikalischen Konstanten des verwendeten Alkohols sowie die der daraus durch Oxydation erhaltenen Derivate waren folgende:

	Siedepunkt	Druck	Spezifisches Gewicht, auf Wasser von 4° bezogen	$[\alpha]_D$
Ursprünglicher Alkohol	129—130.5°	744	{ 0.808 bei 28° 0.8125 » 21.2° }	— 2.98°
Zurückgewonnener				
Alkohol	128—131°	—	0.810 » 23°	— 2.9°
Säure	173—176°	752	0.933 » 20°	+ 6.61°
Aldehyd	87—90.5°	—	0.8101 » 19°	+10.5°
Ester	185—190°	—	— » —	+ 7.1°

Nach dem bereits früher Bemerkten mußte dieser Alkohol zirka 50% an aktivem Methyläthylcarbincarbinol, die Säure zirka 37% an *d*-Methyläthylelessigsäure enthalten.

A. Das Silbersalz der direkt aus dem Alkohol durch Oxydation erhaltenen Säure.

Bei der Darstellung des Silbersalzes dieser Säure verwendete ich gleich anfangs eine so große Wassermenge, daß in der Hitze alles oder nahezu alles Salz in Lösung gehen konnte, selbst wenn der größere Teil aus schwer löslichem Silbersalz bestand. Es wurden zirka $6\frac{1}{2}$ g Säure und $1\frac{1}{2}$ l Wasser verwendet. Der Teil des Silbersalzes, der sich schon während des Filtrierens ausschied (zirka 1 g), bildete die erste Fraktion; der Teil, der sich beim Erkalten der Mutterlauge bis auf 55° ausschied (zirka $1\frac{1}{2}$ g), die zweite und der Teil endlich, der sich beim völligen Erkalten der Mutterlauge über Nacht ausschied (zirka 2.7 g), die dritte Fraktion. Die Mutterlauge selbst (zirka 1550 cm^3) wurde titriert; es verbrauchten 40 cm^3 bei etwa 20° 16.05 cm^3 der mehrfach erwähnten Rhodanlösung; also waren in 100 cm^3 0.214 g Silber oder 0.414 g Silbervaleriat und in der gesamten Menge zirka 6.4 g Silbersalz in Lösung.

Übrigens reagierte diese Lösung selbst noch ziemlich stark sauer. Wie ich durch Titration feststellte, waren darin noch zirka 0.8 g freie Säure enthalten.

Das Silbersalz, das sich während des Eindampfens dieser Mutterlauge bei vermindertem Druck bis auf zirka 450 cm^3 abschied (zirka 2 g), bildete die vierte, was sich während des Erkalten über Nacht ausschied (zirka $\frac{3}{4}$ g), die fünfte Fraktion. Die Mutterlauge selbst enthielt bei 21° in 100 cm^3 0.768 g Silbervaleriat. Sie wurde nun im Vakuum über Schwefelsäure bis auf zirka 110 cm^3 eingedampft; dabei schieden sich $2\frac{1}{2}$ g aus (VI. Fraktion). In 100 g Mutterlauge waren bei 23° 0.881 g Silbervaleriat enthalten. Der Rest (1 g) wurde zur Trockene eingedampft (VII. Fraktion).

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben:

Fraktion	Gewicht in Gramm			Prozent Ag, berechnet 51.65 für $C_3H_9O_2Ag$	Verbraucht Kubikzentimeter CNSK 0.005325 g Ag in Kubik- zentimeter	In 100 g Lösung enthalten		Temperatur beim Filterieren
	Lösung	Eindampf- Rückstand	Glüh- Rückstand			Gramm Silber	Gramm Silberäquivalent	
I, zirka 1 g.....	27.44	—	—	—	5.4	0.105	0.203	20°
II, zirka 1 1/2 g...	43.0	—	—	—	9.1	0.113	0.218	22°
III, zirka 2.7 g...	51.25	0.1127	0.0578	51.3	—	0.113	0.220	22°
IV, zirka 2 g.....	37.3	—	—	—	7.85	0.112	0.217	22°
V, zirka 3/4 g...	45.9	0.1024	0.0532	51.98	—	0.116	0.223	22°
VI, zirka 2 1/2 g...	23.8	—	—	—	6.9	0.134	0.300	22°
VII, zirka 1 g.....	45.6	0.1380	0.0708	51.3	—	0.135	0.303	22°
	21.2	—	—	—	11.65	0.293	0.567	23°
	32.5	0.1930	0.0997	51.7	—	0.307	0.594	23°
	14.1	—	—	—	9.95	0.376	0.728	23°
	34.3	0.2604	0.1348	51.78	—	0.393	0.759	23°
	22.7	0.1896	0.0968	51.05	—	0.427	0.835	23°
	19.75	—	0.0834	—	—	0.421	(0.816)	20°

Die Löslichkeit in der letzten Fraktion stimmt beiläufig mit der unter I A durch Rechnung (zirka 0·8) und bei dem Versuch, das noch nicht getrennte Silbersalzgemisch mit unzureichender Wassermenge zu schütteln (0·849 g), erhaltenen Löslichkeit überein. Es scheint demnach diese letzte Fraktion — daß nur Valeriat vorlag, zeigt die Analyse — nicht aus reinem *d*-Methyläthylacetat zu bestehen, sondern daneben noch aus soviel Isovaleriat, als sich aus der erwähnten Rechnung ergeben würde, also zirka ein Achtel der Gesamtmenge. Dies glaube ich dadurch bewiesen zu haben, daß ich auch hier wieder neuerdings dargestelltes Silbersalzgemisch — diesmal durch Fällen aus der mit NH_3 neutralisierten Säure mit der berechneten Menge AgNO_3 — und zwar etwa 5 g mit 45 cm^3 Wasser durch 8 Stunden bei etwa 16° schüttelte und dabei folgende Löslichkeit erhielt: 12·52 g der bei 16° filtrierten Lösung verbrauchten 8·35 cm^3 einer Rhodankaliumlösung, von der 1 cm^3 0·00614 g Silber oder 0·0119 g Silbervaleriat entsprach. Es waren also in 100 g Lösung 0·409 g Silber oder 0·794 g Silbervaleriat enthalten, dies würde bei 20° etwa einer Löslichkeit von 0·85 entsprechen, wenn man bedenkt, daß nach Marckwald vom *d*-Methyläthylacetat bei 16° sich 0·68 g und bei 20° 0·735 g in 100 cm^3 Wasser lösen. Demnach finde ich also hier unter den gleichen Umständen die gleiche Löslichkeit wie unter I A.

Es wird also selbst in der letzten Fraktion die Löslichkeit des *d-l*-Methyläthylacetatgemisches nicht erreicht, woraus folgt, daß entweder überhaupt keine oder nur sehr wenig inaktive Methyläthylelessigsäure in der von mir untersuchten Säure enthalten war. Zu einem ähnlichen Schlusse gelangt man übrigens auch durch Abschätzen des möglichen Anteils an leichter löslichem Salz in den einzelnen Fraktionen in der schon früher besprochenen Weise. Demnach dürfte in der I. Fraktion wohl gar nichts, in der II. und III. Fraktion vielleicht ein Zehntel oder ein Zwölftel oder etwa 0·4 g,¹ in der IV. Fraktion etwa ein Drittel oder 0·7 g, in der V. Fraktion etwa zwei Drittel

¹ Tatsächlich erwies sich die aus diesen beiden Fraktionen freigemachte Säure noch als optisch aktiv und zwar rechtsdrehend.

oder 0·5 g und endlich in der VI. und VII. Fraktion etwa vier Fünftel oder 2·8 g an leichter löslichem Silbersalz enthalten sein; zusammen also höchstens 4½ g (geschätzt 4·4 g) von einer Gesamtmenge von 11½ g oder noch nicht 40% (nach obiger Schätzung 38%), während das Drehungsvermögen einen Anteil von 37% an leichter löslichem Silbersalz voraussehen ließ.

Diese Übereinstimmung, erzielt durch diese allerdings nur ganz beiläufige Schätzung, deutet nun gleichfalls darauf hin, daß gar keine oder nur sehr wenig inaktive Methyläthyllessigsäure vorhanden war, da ja im entgegengesetzten Falle, wie bereits früher bemerkt, der aus dem Drehungsvermögen errechnete Anteil an leichter löslichem Silbersalz bedeutend kleiner sein müßte als der tatsächlich durch die Löslichkeitsbestimmungen gefundene. Es besteht also auch diese Säure zum größeren Teile aus Isovaleriansäure.

B. Das Silbersalz der aus dem Aldehyd durch Oxydation gewonnenen Säure.

Die aus dem Aldehyd aus Melasseamylalkohol dargestellte Säure ging bei 750 mm Barometerstand bei 173·5 bis 176° über, zeigte ein Drehungsvermögen $\alpha_D = +4^\circ 30'$ ($l = 1$) und, da $d_{40}^{23} = 0\cdot934$ war, so betrug $[\alpha]_D = +4\cdot82^\circ$. Die Säure enthielt also unter der schon mehrfach gemachten Voraussetzung zirka 27% an *d*-Methyläthyllessigsäure.

Aus 3 g der Säure stellte ich mir das Silbersalz dar. Beim Erkalten des schwach sauren Filtrats (900 cm³) schieden sich 2½ g Silbersalz aus (I. Fraktion). Die Mutterlauge wurde im Vakuum über Schwefelsäure bis auf ein Drittel eingedampft; dabei schied sich 1½ bis 1¾ g aus (II. Fraktion). Von der Mutterlauge selbst enthielten 100 cm³ bei 22·5° 0·637 g Silbervaleriat.

Der Rest wurde zur Trockene eingedampft und der gesamte Rückstand, etwa 1½ bis 1¾ g, mit nur 40 cm³ Wasser geschüttelt (III. Fraktion), um mich zu überzeugen, ob neben dem *d*-Valeriat auch noch *d-l*-Gemisch in nennenswerter Menge vorhanden war. Selbstverständlich kam die so ermittelte Löslichkeit nicht der ganzen letzten Fraktion zu.

Die Löslichkeitsbestimmungen selbst ergaben:

Fraktion	Gewicht in Gramm			Prozent Ag berechnet 51·65 für C ₅ H ₉ O ₂ Ag	Verbraucht Kubikzentimeter CNSK 0·005325 g Ag in Kubik- zentimeter	In 100 g Lösung enthalten		Temperatur beim Filterieren
	Lösung	Eindampf-	Glüh-			Gramm Silber	Gramm Silbervaleriat	
		Rückstand						
I, zirka 2 ¹ / ₂ g	38·1	0·0743	0·0381	51·3	—	0·100	0·195	20°
II, zirka 1 ¹ / ₂ bis 1 ³ / ₄ g }	14·3	—	—	—	3·55	0·133	0·256	23°
	37·8	0·0998	0·0511	51·2	—	0·136	0·264	23°
III, zirka 1 ³ / ₄ g	12·4	—	—	—	9·45	0·406	0·786	18°
	15·2	0·1224	0·0634	51·8	—	0·416	0·805	18°

Die Löslichkeit der letzten Fraktion stimmt mit der für die letzte Fraktion des Silbersalzes der vorhergehenden Säure ermittelten überein; es war somit auch ausgeschlossen, daß *d*-*l*-Gemisch in größerer Menge vorhanden war. Übrigens enthielt diese letzte Fraktion aus dem oben erwähnten Grunde — wie man ja auch schon aus der Löslichkeit in der Mutterlauge, aus der sie gewonnen wurde, ersieht — sicher noch einen erheblichen Teil an schwer löslichem Salz, also Isovaleriat. Letzteres überwiegt also auch hier, da ja von den 6 g der gesamten Salzmenge über 4 g — die ganze I, wohl 1¹/₄ g von der II. und vielleicht 1¹/₂ g von der III. Fraktion — also mehr als zwei Drittel Isovaleriat sein dürften. Es besteht also auch

diese Säure zum größeren Teil aus Isovaleriansäure und nicht aus Methyläthyllessigsäure.

Da nun aber der Alkohol, von dem ich ausgegangen war, etwa zur Hälfte aus dem optisch aktiven bestand, dagegen die beiden aus ihm durch Oxydation — teils direkt, teils aus dem Aldehyd — erhaltenen Säuren zusammen nur zu etwa einem Drittel aus *d*-Methyläthyllessigsäure bestanden und es wohl auch nach den Löslichkeitsbestimmungen ausgeschlossen sein dürfte, daß sich ein so großer Teil bei der Oxydation racemisiert habe, so muß man annehmen, daß erheblich mehr an optisch aktivem Amylalkohol als an Isopropylcarbincarbinol bei der Oxydation zerstört wurde.¹

III. Amylalkohol aus Maissprit.

Die physikalischen Konstanten des verwendeten Alkohols sowie der aus diesem durch Oxydation erhaltenen Produkte waren folgende:

	Siede- punkt	Druck	Spezifisches Gewicht, auf Wasser von 4° bezogen	[α] _D
Ursprüngl. } I. Fraktion, $\frac{1}{3}$. . .	121—128°	—	0·809 bei 21°	—1·24°
Alkohol } II. Fraktion, $\frac{2}{3}$. . .	128—131°	—	0·8125 » 21·5°	—1·35°
Zurückgewonnener Alkohol . . .	127—131°	—	0·8129 » 20°	—1·56°
Säure	171—174°	740	0·9348 » 20°	+2·03°
Aldehyd	87—92°	—	0·8084 » 20°	+3·7°
Ester	182—190°	—	0·855 » 24°	+3·8°

Der Umstand, daß dieser Alkohol innerhalb weiterer Grenzen übergang als die früher verwendeten, deutete darauf hin, daß er nicht ganz frei von Verunreinigungen durch niedriger siedende Alkohole sein mochte. Beide Fraktionen zusammen enthielten etwa 22% an aktivem Methyläthylcarbincarbinol. Die aus den wieder vereinigten beiden Fraktionen erhaltene Säure ging um etwa 2° niedriger über als die bisher erhaltenen, was gleichfalls auf eine Verunreinigung durch geringe Mengen einer niedriger siedenden Säure hindeutete. Aus ihrem Drehungsvermögen ließ sich auf einen Gehalt an *d*-Methyläthyllessigsäure von zirka 11 bis 12% schließen.

¹ Im ganzen betragen die Verluste bei der Oxydation etwa 15 bis 20% und waren besonders groß bei der Oxydation des Aldehyds zur Säure.

A. Das Silbersalz der direkt aus dem Alkohol durch Oxydation erhaltenen Säure.

5 g Säure wurden in Silbersalz auf die mehrfach erwähnte Weise übergeführt. Was sich beim Erkalten der heiß filtrierten Lösung ausschied — ein Teil war schon während des Filtrierens ausgefallen — bildete die I. Fraktion (über 3 g). Die Analyse derselben ergab: 0·3874 g Silbersalz gaben geglüht 0·2006 g Silber = 51·80% (berechnet 51·65).

Von der Mutterlauge beanspruchten 32·9 g bei 20° 10·6 cm³ Rhodankaliumlösung (1 cm³ = 0·00614 g Silber = 0·0119 g Silbervaleriat). In 100 g also waren 0·383 g Silbervaleriat und in den gesamten zirka 1½ l 5¾ bis 6 g Salz. Diese hohe Löslichkeit mußte auffallen, denn es konnten in der Mutterlauge — unter Zugrundelegung von Sedlitzky's Zahlen — höchstens 3¾ g Isovaleriat gelöst sein; der Rest oder mehr als 2 g (über 20% der Gesamtmenge) mußte daher leichter lösliches Salz sein, während sich aus dem Drehungsvermögen der verwendeten Säure nur ein Gehalt von etwa 11 bis 12% an letzterem Salz erwarten ließ. Diese Abweichung konnte entweder durch die Anwesenheit von *d-l*-Gemisch oder von Silbersalzen niedrigerer Säuren bedingt sein, möglicherweise auch durch beide Umstände zusammen. Jedenfalls mußte aber dann in beiden Fällen die Löslichkeit der letzten Fraktion beträchtlich größer als 0·8 bis 0·85 sein.

Die Mutterlauge wurde nun bis auf zirka 400 g eingedampft, wobei sich etwa 3¼ g ausschieden (II. Fraktion). Beim weiteren Eindampfen der Mutterlauge (immer bei vermindertem Druck) bis auf etwa 160 g schied sich zirka 1 g aus (III. Fraktion); in 100 g der Mutterlauge waren bei 17° 0·95 g Silbervaleriat enthalten. Der Rest wurde im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockene eingedampft. Der Rückstand bildete die IV. Fraktion. Von einem Teil davon wurde eine Analyse gemacht.

0·1009 g hinterließen geglüht 0·0536 g = 53·1%, mithin mußte Verunreinigung durch das Silbersalz einer niedrigeren Säure vorliegen, darauf wies auch die Löslichkeitsbestimmung dieser Fraktion hin.

Die Löslichkeitsbestimmungen selbst ergaben:

Fraktion	Gewicht in Gramm			Prozente Ag berechnet 51·65 für $C_6H_9O_2Ag$	Verbraucht Kubikzentimeter CNSK 0·00614 g Ag in Kubikzentimeter	In 100 g Lösung enthalten		Temperatur beim Filteren
	Lösung	Eindampf- Rückstand	Glüh- Rückstand			Gramm Silber	Gramm Silbervalerat	
I, zirka $3\frac{1}{4}g \dots$	20·76	—	—	—	3·45	0·102	0·198	20°
	10·7	—	—	—	1·8	0·103	0·20	20°
II, zirka $3\frac{1}{4}g \dots$	27·74	—	—	—	5·3	0·117	0·228	20°
	25·8	—	—	—	4·95	0·118	0·229	19°
III, zirka $1g \dots\dots$	22·2	—	—	—	5·05	0·140	0·271	19°
	19·45	—	—	—	15·75	0·497	0·964	17°
IV, zirka $1\frac{1}{2}g \dots$	32·3	0·3265	0·1747	53·5	—	0·541	1·011	17°

Es war also tatsächlich die Löslichkeit in der letzten Fraktion größer als 0·85. Dabei braucht man aber noch nicht an die Anwesenheit von *d-l*-Gemisch zu denken, denn infolge des zu hoch gefundenen Silberrückstandes könnte man sowohl hier als auch in der schon erwähnten ersten Mutterlauge die zu große Löslichkeit durch Beimengungen der Silbersalze niedrigerer Säuren erklären. Dagegen spräche nur, daß die durch Titration für die letzte Fraktion ermittelte Löslichkeit kleiner war als die durch Analyse gefundene, statt umgekehrt. Doch kann dies auch durch andere Verunreinigungen erklärt werden. Hingegen sprechen dafür sowohl das Ergebnis der obigen Analyse als auch die Siedepunkte des verwendeten Alkohols und der Säure.

Doch hatte die Entscheidung dieser Frage, ob *d-l*-Gemisch oder Salz einer niedrigeren Säure vorlag, für mich keine weitere Bedeutung. Die Hauptsache ist, daß auch hier wieder die Löslichkeit sämtlicher Fraktionen bis auf die letzte von der Löslichkeit des isovaleriansauren Silbers nur wenig abwich, die letzte Fraktion aber kaum ein Sechstel der Gesamtmenge ausmachte. Demnach mußten die übrigen Fraktionen oder etwa fünf Sechstel des Ganzen zum überwiegenden Teil aus dem eben genannten Salze bestehen. Dadurch ist also bewiesen, daß die durch Oxydation des Amylalkohols aus Maissprit erhaltene Säure zum größten Teil, etwa zu drei Viertel, aus Isovaleriansäure besteht.

B. Das Silbersalz der aus dem Aldehyd durch Oxydation gewonnenen Säure.

Die aus dem Aldehyd aus Maisamylalkohol dargestellte Säure ging bei 748 *mm* Barometerstand bei 171·5 bis 174·5° über. Es betragen $\alpha_D = +1^\circ 32'$ ($l=1$), $s_{46}^{20} = 0\cdot933$ und daher $[\alpha]_D = +1\cdot64^\circ$.

Aus $2\frac{1}{2} g$ dieser Säure stellte ich Silbersalz dar. Beim Erkalten schieden sich aus dem schwach sauren Filtrate ($\frac{3}{4} l$) zirka 2 g aus (I. Fraktion). Die Mutterlauge enthielt in 100 g bei 18° 0·353 g Silbervaleriat und insgesamt etwa $2\frac{3}{4} g$ und, da davon nur etwa $1\frac{3}{4} g$ Isovaleriat sein konnten, so mußte

der Rest zirka $1\text{ g} \approx 20\%$ der Gesamtmenge leichter lösliches Salz sein, während sich aus dem Drehungs- vermögen nur etwa halb so viel an letzterem Salz erwarten ließ.

Die Mutterlauge wurde nun bei vermindertem Drucke bis auf etwa 80 g eingedampft, wobei sich etwa $1\frac{1}{2}$ bis $1\frac{3}{4}\text{ g}$ Salz abschieden (II. Fraktion). Beim Erkalten der warm filtrierten Lösung schieden sich $0\cdot3\text{ g}$ ab (III. Fraktion). In 100 g dieser Mutterlauge waren bei 18° $0\cdot857\text{ g}$ Valeriat enthalten. Der Rest wurde nun zur Trockene eingedampft. Der Rückstand ($0\cdot7\text{ g}$) bildete die IV. Fraktion.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben:

Fraktion	Gewicht in Gramm			Prozent Ag berechnet 51·65 für $\text{Ag}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Verbraucht Kubikzentimeter CNSK $0\cdot00614\text{ g}$ Ag im Kubikzentimeter	In 100 g Lösung enthalten		Temperatur beim Filtrieren
	Lösung	Eindampf- Rückstand	Glüh- Rückstand			Gramm Silber	Gramm Silbervaleriat	
I, zirka 2 g	32·4	—	—	—	5·3	0·100	0·195	18°
II, $1\frac{1}{2}$ — $1\frac{3}{4}\text{ g}$...	30·7	0·0573	0·0294	51·2	—	0·096	0·187	18°
III, $0\cdot3\text{ g}$	26·3	—	—	—	4·95	0·116	0·224	$19\cdot5^\circ$
IV, $0\cdot7\text{ g}$	42·0	0·0953	0·0488	51·2	—	0·116	0·227	$19\cdot5^\circ$
	15·7	—	—	—	3·8	0·148	0·290	19°
	32·72	0·0968	0·0494	51·03	—	0·151	0·298	19°
	18·3	—	—	—	17·8	0·595	1·156	18°

Von der letzten Fraktion wurde außerdem noch eine Analyse gemacht. Sie ergab: 0·1176 g Salz hinterließen gegläht 0·0618 g = 52·7^o/_o, also etwa um 1^o/_o zu viel.

Die Löslichkeit dieser letzten Fraktion ist beiläufig der von Sedlitzky für das Silbersalz der synthetischen Methyläthyllessigsäure (also *d-l*-Gemisch) gefundenen gleich, dagegen beträchtlich größer als die von Marckwald für das gleiche Salz ermittelte und beweist jedenfalls, daß noch ein leichter lösliches Silbersalz als das *d*-Methyläthylacetat vorhanden sein mußte. Ein Schluß, zu dem übrigens schon die erwähnte zu hohe Löslichkeit in der ersten Mutterlauge führte. Zum gleichen Resultat gelangen wir auch, wenn wir in der schon öfters erwähnten Weise den Anteil an leicht löslichem Silbersalz aus der Löslichkeit der einzelnen Fraktionen abschätzen. Es konnten davon enthalten: die I. Fraktion wohl nichts, die II. vielleicht ein Zehntel oder gegen 0·2 g, die III. Fraktion etwa ein Drittel oder 0·1 g und die letzte Fraktion vielleicht nur Leichtlösliches, also gegen 0·7 g. Zusammen finden wir demnach etwa 1 g an letzterem Salz von insgesamt $4\frac{3}{4}$ bis 5 g, also etwa 20^o/_o. Wichtig für uns ist wieder, daß alles übrige, also mindestens drei Viertel, aus schwer löslichem, also isovaleriansaurem Silber bestehen muß.

Dadurch ist nun bewiesen, daß die Säure, erhalten durch Oxydation des aus Maisamylalkohol gewonnenen Aldehyds, zu etwa drei Viertel aus Isovaleriansäure bestehen muß und, da wir das Gleiche schon für die aus diesem Alkohol direkt bei der Oxydation erhaltene Säure bewiesen haben, so folgt auch, daß dieser Amylalkohol im Einklange mit der bisherigen Annahme zum größten Teil aus Isopropylcarbinol bestehen muß.

IV. Amylalkohol aus Kartoffelsprit.

Die physikalischen Konstanten des verwendeten Alkohols sowie die der aus diesem durch Oxydation erhaltenen Produkte waren folgende:

	Siedepunkt	Druck	Spezifisches Gewicht, auf Wasser	
			von 4° bezogen	$[\alpha]_D$
Ursprünglicher Alkohol	126—131°	—	0·8118 bei 20°	—1°
Zurückgewonnener Alkohol	127—131°	—	—	—1·05°
Säure	171—174°	745	0·933 bei 21°	+1·76°
Aldehyd	86—92°	—	—	+3·1°
Ester	180—190°	—	—	+2·9°

Unter der früher gemachten Voraussetzung mochte der Alkohol etwa 17%, die Säure etwa 10% an der optisch aktiven Modifikation enthalten.

A. Das Silbersalz der direkt aus dem Alkohol durch Oxydation erhaltenen Säure.

5·7 g Säure wurden in der bekannten Weise in das Silbersalz übergeführt. Beim Erkalten der heiß filtrierten Lösung (1670 g) schieden sich 5·3 g ab (I. Fraktion). Die Analyse ergab:

0·3277 g hinterließen geglüht 0·1700 g = 51·86% (berechnet 51·65%).

Die Mutterlauge enthielt, wie durch Titration festgestellt wurde, in 100 g bei 17° 0·19 g Silber = 0·37 g Valeriat und insgesamt, falls reines Valeriat vorlag, was bei dieser gleichfalls etwas zu großen Löslichkeit nicht sicher war, 6·2 g Salz.

Die Mutterlauge wurde nun bei vermindertem Drucke bis auf 400 g eingedampft; was sich dabei ausschied, bildete die II. Fraktion (zirka 2 g). Beim Erkalten der warm filtrierten Lösung fielen noch 1·2 g aus (III. Fraktion). Die Mutterlauge wurde nun weiter bis auf etwa 165 g eingedampft, wobei sich gegen $\frac{3}{4}$ g Silbersalz ausschieden (IV. Fraktion). Die Mutterlauge selbst enthielt bei 20° in 100 g 0·660 g Silber oder, falls das noch reines Valeriat gewesen wäre, 1·279 g Silbervaleriat.

Die Mutterlauge wurde bis auf 35 g eingedampft, dabei schieden sich $1\frac{1}{4}$ g ab (V. Fraktion). Von demjenigen Teil, der bei der Löslichkeitsbestimmung dieser V. Fraktion nicht

in Lösung gegangen war, wurde eine zweite Löslichkeitsbestimmung gemacht (Fraktion Va). Der Rest der Mutterlauge wurde bis zur Trockene eingedampft, und vom Rückstand zwei Analysen gemacht:

I. 0.0659 g gaben geglüht $0.0364 = 55.2\%$, berechnet für Butyrat 55.34 .

II. 0.0729 g gaben geglüht $0.0402 = 55.1\%$.

Auch von einem Teil der V. Fraktion ($1\frac{1}{4}\text{ g}$) wurde eine Analyse gemacht; sie ergab:

0.2231 g hinterließen geglüht $0.1217\text{ g} = 54.55\%$ (Valeriat 51.65%).

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben:

Fraktion	Gewicht in Gramm		Prozent Ag berechnet 51.65 für $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_9$	Verbraucht Kubikzentimeter CNSK $0.00614 \frac{g}{g}$ Ag im Kubik- zentimeter	In 100 g Lösung enthalten		Temperatur beim Filteren
	Lösung	Rückstand			Gramm Silber	Gramm Silbervaleriat	
I, 5.3 g	43.94	—	—	7.25	0.101	0.197	20°
	26.51	—	—	5.32	0.099	0.190	18°
II, zirka 2 g	41.0	—	—	8.2	0.123	0.238	20°
	31.8	—	—	6.4	0.123	0.239	20°
III, 1.2 g	23.63	—	—	5.2	0.135	0.262	19°
	41.52	0.1098	0.0569	—	0.137	0.265	19°
IV, zirka $\frac{3}{4}$ g ...	13.15	—	—	3.55	0.166	0.323	19°
	24.0	0.0785	0.0403	—	0.168	0.327	19°
V, zirka $1\frac{1}{4}$ g ...	14.6	—	—	10.9	0.438	0.885	19°
	23.6	—	—	25.5	0.664	1.290	18°
	25.26	0.3078	0.1683	—	0.666	1.219	18°

¹ Durch dreißigstündiges Schütteln gewonnen.
² $1 \text{ cm}^3 = 0.004915 \text{ g Ag} = 0.00954 \text{ g Ag Valeriat}$.

Die obigen Analysen sowie der Umstand, daß die durch Titration ermittelte und auf Valeriat umgerechnete Löslichkeit größer war als die durch die Eindampfanalyse gefundene, lassen erkennen, daß Verunreinigung durch Silbersalze niedrigerer Säuren vorlag. Daß keine anderweitigen Verunreinigungen vorlagen, ist dadurch erwiesen, daß die durch Titration (0·664) und die durch Glühen (0·666) für Silber ermittelten Zahlen nahezu identisch waren.

Diese niedrigeren Säuren dürften wohl aus den entsprechenden Alkoholen stammen, mit denen der verwendete Amylalkohol verunreinigt war. Ich denke da z. B. an den Isobutylalkohol, beziehungsweise die Isobuttersäure, von deren Silbersalz sich nach der Angabe Raupenstrauch's¹ bei 20° 0·9608 Teile in 100 Teilen Wasser lösen. Daß die in der letzten Fraktion gefundene Löslichkeit noch größer als diese war, ist selbstverständlich, da ja daneben noch größere Mengen Valeriat vorhanden waren. Es konnten übrigens niedrigere Säuren auch bei der Oxydation des Amylalkohols selbst sich bilden.

Wir wollen nun wieder versuchen, nach der Löslichkeit der einzelnen Fraktionen den Anteil an leichter löslichem Silbersalz zu schätzen. Danach dürfte davon in der I. Fraktion wohl nichts, in der II. Fraktion zirka ein Sechstel oder 0·35 g, in der III. Fraktion etwa ein Viertel oder 0·3 g, in der IV. Fraktion etwa ein Drittel oder 0·25 g gewesen sein, während wir annehmen wollen, daß die V. Fraktion sowie der nicht mehr auf seine Löslichkeit untersuchte Rest ($\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ g) nur aus leichter löslichem Silbersalz bestanden. Zusammen finden wir daher von dem letzteren Salze gegen $2\frac{3}{4}$ g oder etwa 25% der Gesamtmenge (11 bis $11\frac{1}{2}$ g). Da sich aus dem Drehungsvermögen nur 10% leichter lösliches Salz erwarten ließen, so mußten der Rest wohl Silbersalz niedrigerer Säuren und daneben vielleicht auch noch *d-l*-Gemisch sein.

Wichtig für uns ist wieder, daß auch in diesem Falle etwa drei Viertel der gesamten Salzmenge schwer lösliches — also isovaleriansaures — Silber war. Demnach bestand auch die verwendete Säure, die direkt durch Oxydation aus Kartoffel-

¹ Monatshefte für Chemie 6, 590.

amylalkohol erhalten worden war, zu etwa drei Viertel aus Isovaleriansäure.

B. Das Silbersalz der aus dem Aldehyd durch Oxydation gewonnenen Säure.

Die aus dem Aldehyd aus Kartoffelamylalkohol dargestellte Säure ging bei 753 *mm* Barometerstand bei 172 bis 175° über. Ihr spezifisches Drehungsvermögen betrug $[\alpha]_D = +1.5^\circ$.

2 *g* dieser Säure wurden ins Silbersalz übergeführt. Beim Erkalten der heiß filtrierten Lösung (650 *g*) schieden sich gegen $1\frac{3}{4}$ *g* Silbersalz aus (I. Fraktion).

Die Mutterlauge enthielt bei 18° in 100 *g* 0.177 *g* Silber oder 0.343 *g* Silbervaleriat, zusammen also etwa $2\frac{1}{4}$ *g* Salz. Diese Mutterlauge wurde nun bis auf 55 *g* eingedampft, wobei sich etwa $1\frac{3}{4}$ *g* abschieden (II. Fraktion). Die Mutterlauge enthielt bei 20° in 100 *g* 0.527 *g* Silber, eventuell 1.021 *g* Silbervaleriat; sie wurde zur Trockene verdampft; der Rückstand bildete die III. Fraktion.

Die Analyse derselben ergab:

0.1240 *g* Silbersalz hinterließen geglüht 0.0658 *g* = 53.1%; also lag gleichfalls Verunreinigung durch Silbersalze niedrigerer Säuren vor.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben:

Fraktion	Gewicht der Lösung	Verbraucht Kubikzentimeter CNSK $1 \text{ cm}^3 = 0.00614 \text{ g Ag}$	In 100 <i>g</i> Lösung		Temperatur beim Filtrieren
			Gramm Silber	Gramm Silbervaleriat	
I, $1\frac{3}{4}$ <i>g</i>	28.6 <i>g</i>	4.6	0.099	0.191	17.5°
II, $1\frac{3}{4}$ <i>g</i>	19.35 <i>g</i>	3.75	0.119	0.231	18°
III, $1\frac{1}{2}$ <i>g</i>	16.1 <i>g</i>	14.2	0.542	1.050	19°

Wir ersehen daraus, daß von der I. Fraktion wohl alles, von der II. Fraktion vielleicht sechs Siebentel oder etwa $1\frac{1}{2}$ *g*,

demnach zusammen $3\frac{1}{4}$ g von insgesamt 4 g aus isovaleriansaurem Silber bestanden, also über 80%.

Dadurch ist bewiesen, daß auch diese aus dem Aldehyd erhaltene Säure zu mehr als drei Viertel aus Isovaleriansäure besteht und, da Ähnliches schon für die aus dem Alkohol direkt erhaltene Säure nachgewiesen wurde, so folgt, daß auch der Kartoffelamylalkohol zum größten Teil aus dem der Isovaleriansäure entsprechenden Isopropylcarbincarbinol bestehen muß.

Sämtliche von mir untersuchten Gärungsamylalkohole bestehen also — mit Ausnahme des aus Melassesprit gewonnenen — zum größten Teil aus Isopropylcarbincarbinol, ganz im Einklange mit der bisherigen Annahme. Sonach ist Bemont's Ansicht überall widerlegt, denn der von diesem untersuchte Amylalkohol konnte wegen seines geringen Drehungsvermögens nicht aus Melassesprit erhalten sein. Zudem enthielt auch der von mir untersuchte Melasseamylalkohol nicht zum größten Teil, sondern nur zur Hälfte — soviel sich aus dem Drehungsvermögen ergab — *l*-Methyläthylcarbincarbinol und daneben sicher kein durch Racemisierung inaktiv erscheinendes Methyläthylcarbincarbinol. Denn er gab oxydiert eine Säure, die zum größeren Teil aus Isopropylelessigsäure bestand.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, wenn ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Hofrat Lieben, sowie Herrn Dr. C. Pomeranz meinen wärmsten Dank ausspreche für das Interesse, das sie meiner Arbeit entgegenbrachten, und für die freundliche Unterstützung durch ihre Ratschläge.
