

Bei der Hydrierung des obigen Tosylamids (22b) über 10-proz. Palladium-Kohle in Methanol unter Normalbedingungen wurde 1 Moläquivalent  $H_2$  aufgenommen. Nach Kristallisation aus Methanol, farblose Nadeln von *N*-(*p*-Toluolsulfonyl)-4-(2-methylpropyl)-piperidin, Smp. 105-106°.

$C_{16}H_{25}O_2NS$  Ber. C 65,06 H 8,53 S 10,82% Gef. C 65,05 H 8,60 S 10,69%

Das salzsaure Filtrat der Verbindung (22b) wurde unter vermindertem Druck destilliert und das Destillat nach der Neutralisation mit verd. Natronlauge mit Dimedon versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich das *Dimedon-Derivat des Formaldehyds*, Smp. 191-192°, aus.

Aus dem Destillationsrückstand wurden durch Behandlung mit gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung und Ausäthern die rohen tert. Basen erhalten, welche bei 11 Torr destilliert wurden. Zwischen 87 und 91° gingen 0,73 g (24%) eines Öls über, welches mit Pikrinsäure in Äthanol das *Pikrat des 3-Isopropylidenchinuclidins (21)*, Smp. 160-161,5°, lieferte. Die höher siedende Fraktion kristallisierte und ergab mit äthanolischer Pikrinsäure das *Pikrat des Aminoalkohols (17d)*: aus Aceton-Äther Smp. 163-165°.

19) *Solvolyse des Hydrobromids von 3-Brom-N,N,3-trimethyl-butylamin (15b)*. Eine Lösung von 5,0 g des Hydrobromides von (15b) in 50 ml 80-Vol.-proz. Äthanol wurde 26 Std. unter Rückfluss gekocht, ohne dass eine Gasentwicklung (Isobuten) mittels einer an den Kühler angeschlossenen Gasbürette festgestellt werden konnte. Nach dem Eindampfen wurden die tert. Basen wie üblich isoliert. Destillation ergab 0,7 g Fraktion I, Sdp. 28-30°/48 Torr, welche mit Methyljodid das *Methojodid des Aminoolefins (18a oder b)* lieferte, Smp. 166-168°. Fraktion II, 1,1 g, Sdp. 50°/12 Torr, lieferte mit Pikrinsäure das *Pikrat des Aminoalkohols (15d)*, Smp. 130-132°. Die quantitative Hydrierung des Hydrochloridgemisches der tert. Basen zeigte ebenfalls die Anwesenheit von ca. 40% des Aminoolefins (18) an.

#### SUMMARY

The choice of systems for the investigation of fragmentation reactions is discussed and the merits of  $\gamma$ -amino halides  $N-C-C-C-X$  emphasized.

It is shown that fragmentation predominates in the solvolysis of the acyclic, monocyclic and bicyclic  $\gamma$ -amino halides (15), (16) and (17). Substitution und 1,2-elimination account for most of the remaining reaction products.

The syntheses of these model compounds are described.

Institut für Organische Chemie  
Universität Basel

### 133. Gegenstromextraktion I

#### Extraktionsversuche mit einem Vielstufen-Scheibenextraktor von 5 Kammern

von W. J. Ritschard

(17. III. 62)

Von SIGNER und Mitarbeitern wurde über die Entwicklung eines kontinuierlichen Gegenstromextraktionsverfahrens berichtet, welches auf einem neuen Prinzip beruht<sup>1) 2)</sup>. Bisher vergrößerte man durch feine mechanische Zerteilung die Grenzflächen der Phasen, um das Verteilungsgleichgewicht nach NERNST rasch zu erreichen.

<sup>1)</sup> R. SIGNER, *Chimia* 6, 243 (1952); 72, 83 (1958); R. SIGNER, K. ALLEMANN, E. KÖHLI, W. LEHMANN, W. RITSCHARD & H. MEYER, *ibid.* 10, 95 (1956).

<sup>2)</sup> R. SIGNER, K. ALLEMANN, E. KÖHLI, W. LEHMANN, H. MEYER & W. RITSCHARD, *Dechema Monographien* 27, 32 (1956).

Beim SIGNERSchen Verfahren fließen die Phasen in zwei vollständig getrennten Schichten im Gegenstrom horizontal durch die Apparatur. Diese besteht aus einem Rohr, welches in Kammern unterteilt ist und sich um die eigene Achse dreht. Ohne dass es zur Bildung einer Emulsion kommt, findet zwischen den Phasen eine dauernde Erneuerung der Grenzflächen statt. Auf diese Weise wird die zum Teil hemmend wirkende, stationäre Grenzflächenadsorption aufgehoben, so dass eine rasche Einstellung des Verteilungsgleichgewichts gewährleistet wird. Der Übertritt der Phasen von einer Kammer in die nächste erfolgt durch Öffnungen in den Kammerwänden. Diese Apparatur arbeitet besonders günstig, wenn die untere Phase stationär ist und die obere bewegt wird. Das zu trennende Gemisch wird dabei einmalig in die erste Kammer gegeben, und die einzelnen Fraktionen werden mit einem automatischen Fraktionssammler aufgefangen.

Von RITSCHARD wurde die Beobachtung gemacht, dass die besser benetzende Phase die Kammerwände mit einem Film überzieht, der beim Eintauchen der Übertrittsöffnungen in die andere Phase als Membran erhalten bleibt<sup>3)</sup>. Diese Membran ist oft so dauerhaft, dass sie wie ein Verschluss der Öffnungen wirkt und damit das Fließen der Phasen unterbindet. Um dies zu vermeiden, wurde der Apparat auf einen Vorschlag von RITSCHARD umkonstruiert. Die Phasen fließen als getrennte Schichten gegenläufig durch einen feststehenden Trog, welcher in Kammern unterteilt ist. Auf einer durch alle Kammern führenden Achse sind kreisförmige Scheiben montiert, deren Rotation die Einstellung des Verteilungsgleichgewichts vornimmt. Ein Flüssigkeitsfilm, der sich auf den Scheiben ausbildet, wird durch eine geeignete, langsame Drehbewegung ununterbrochen durch die Gegenphase gezogen. Da sich dieser Film beständig erneuert, wird das Verteilungsgleichgewicht rasch eingestellt. In verschiedenen Veröffentlichungen ist die Brauchbarkeit dieses Verfahrens gezeigt worden<sup>1) 2) 4)</sup>.

In diesem Artikel werden einige Versuche beschrieben, welche mit einem konstruktiv wesentlich verbesserten Apparat durchgeführt worden sind, der höhere Leistungen bei vereinfachter Bauart aufweist<sup>5)</sup>. Er ist so gebaut, dass er möglichst universell für Lösungsmittelpaare verschiedenster Dichte, Viskosität und Grenzflächenspannung verwendet werden kann. Die Möglichkeit besteht, die Leistung des Apparates für ein bestimmtes Lösungsmittelpaar noch zu erhöhen. Einzelheiten der Konstruktion werden in einer anderen Veröffentlichung mitgeteilt werden.

Mit einer aus 5 Kammern bestehenden Apparatur wurden Experimente in der Absicht durchgeführt, Aufschluss über folgende wichtige Faktoren zu erhalten, welche die Leistungsfähigkeit eines Gegenstromextraktionssystems bestimmen:

1. Einstellungszeit des Verteilungsgleichgewichts,
2. Fließen der Phasen durch die Apparatur,
3. Wirksame Kammerzahl bei Extraktionsversuchen.

<sup>3)</sup> W. RITSCHARD, Dissertation, Bern 1952.

<sup>4)</sup> R. SIGNER & M. STUDER, *Helv.* **43**, 1427 (1960).

<sup>5)</sup> Siehe Bild des Apparates in *Dechema-Monographien* 27, 32 (1956); der dort beschriebene Apparat wurde jetzt, statt aus Edelstahl, aus Glas und Kunststoffen gebaut, was Vereinfachungen und Verfeinerungen im Bau ermöglicht, über die demnächst berichtet wird.

### Experimentelles

1. *Einstellung des Verteilungsgleichgewichts.* Methylenblau im Phasensystem *n*-Butanol/Wasser ist besonders gut geeignet, um die Zeit zur Erreichung des Verteilungsgleichgewichts zu bestimmen, da die Konzentration von Methylenblau in den Phasen kolorimetrisch leicht verfolgt werden kann. 50 ml einer wässrigen Methylenblaulösung, welche mit *n*-Butanol gesättigt war, wurden in eine Zelle des Extraktionsapparats gebracht. Auf die Oberfläche dieser wässrigen Lösung wurden vorsichtig 50 ml *n*-Butanol (mit Wasser gesättigt) geschichtet und darauf die Scheiben des Apparats mit einem elektrischen Motor in Bewegung gesetzt. Die Konzentration des Methylenblaus in der Butanolphase wurde durch wiederholte Entnahme eines geringen Volumens bestimmt. Aus Fig. 1 ist ersichtlich, dass das Verteilungsgleichgewicht nach 8 Min. zu 90% erreicht ist. Zur vollständigen Einstellung werden 13 bis 16 Min. benötigt. Die Umdrehungszahl der Scheiben betrug 10 Umdrehungen pro Min. Diese oder ähnliche Kurven werden im Bereich von 8 bis 30 Umdrehungen pro Min. erhalten. Beträgt die Umdrehungszahl weniger als 5 pro Min., so ist die Zeitspanne zur Erreichung des Verteilungsgleichgewichts bedeutend länger.

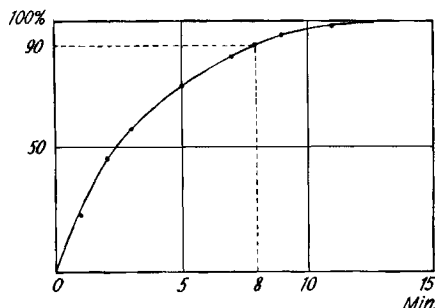


Fig. 1. *Einstellung des Verteilungsgleichgewichts von Methylenblau im Phasensystem n-Butanol/Wasser*

2. *Das richtige Fließen der Phasen.* SIGNER und Mitarbeiter haben ein Verfahren mitgeteilt, welches erlaubt, die wirksame Kammerzahl mit einer Phase zu bestimmen<sup>2) 3)</sup>. Die mathematische Grundlage dazu stammt von HADWIGER & GLUR<sup>6)</sup>. Man geht so vor, dass der Apparat mit einem Lösungsmittel gefüllt wird. Eine Lösung von bestimmter Konzentration wird an einem Ende des Apparates mit gegebener Fließgeschwindigkeit eingeführt und am anderen Ende das entsprechende Volumen pro Zeiteinheit abgelassen. Der Konzentrationsanstieg der ausfließenden Lösung in Abhängigkeit von der Zeit ergibt je nach der Kammerzahl charakteristische Kurven, welche sich nach folgender Formel erfassen lassen:

$$c_n(V) = c - c e^{-nr} \left[ 1 + \frac{nr}{1!} + \frac{(nr)^2}{2!} + \dots + \frac{(nr)^{n-1}}{(n-1)!} \right].$$

- $n$  = Wirksame Kammerzahl  
 $v$  = Gesamtvolumen der Flüssigkeit im Apparat  
 $V$  = Ausgeflossenes Volumen  
 $c$  = Konzentration der einfließenden Lösung  
 $c_n(V)$  = Konzentration der aus dem Apparat ausfließenden Lösung  
 $r$  =  $V/v$

Hierbei werden nur folgende Vorgänge berücksichtigt: Das Durchmischen der eintretenden Lösung mit dem Lösungsmittel in den Kammern, das Aufrechterhalten des Konzentrationsanstiegs der Lösung von einer Kammer zur nächsten und die Beeinträchtigung der Leistung durch Auftreten von Turbulenz in den Kammern.

Bei unseren Versuchen wurden 250 ml Wasser in die Apparatur gegeben, was der Füllung mit einer Phase entspricht. Die Strömungsgeschwindigkeit der Lösung, 50-proz. Ammoniumacetat, betrug 100 ml pro Stunde. Der Konzentrationsanstieg am anderen Ende des Apparates

<sup>6)</sup> H. HADWIGER & P. GLUR. Erscheint demnächst in *Experientia*.

wurde refraktometrisch verfolgt. Die Fig. 2 gibt die berechneten und die experimentelle Kurve wieder und zeigt, dass die Zahl der wirksamen Kammern 4 beträgt. Die Umdrehungszahl der Scheiben betrug 10 pro Min.

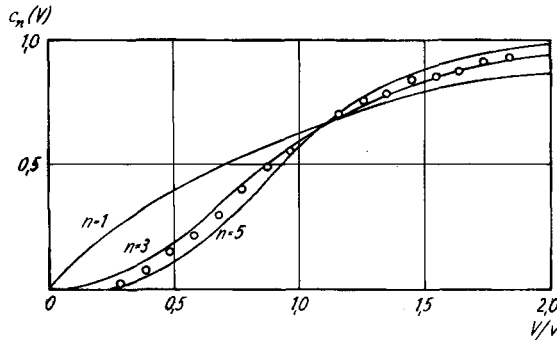


Fig. 2. Berechnete und experimentelle Kurven zur Bestimmung der wirksamen Kammerzahl mit einer Phase

○ ○ ○ Experimentelle Kurve

3. Die Bestimmung der wirksamen Kammerzahl mit Extraktionsversuchen. Die JANTZEN-Verteilung erlaubt, auf besonders einfache und genaue Weise die wirksame Kammerzahl zu ermitteln, wobei nun alle Faktoren berücksichtigt werden, welche die Leistungsfähigkeit eines Apparates für kontinuierliche Gegenstromextraktion bestimmen<sup>7)</sup>.

Beide Phasen fließen im Gegenstrom durch die Apparatur, wobei eine Substanz mit bekanntem und konzentrationsunabhängigem Verteilungskoeffizienten an einem Ende, in einer der Phasen gelöst, in die Gegenstromextraktionsapparatur eingeführt wird. Nach Erreichen des stationären Zustands wird die Konzentration in der gleichen, aus dem Apparat austretenden Phase bestimmt. Die wirksame Kammerzahl lässt sich nach JANTZEN wie folgt berechnen:

$$n = \frac{\log \left[ 1 + \frac{C_1}{C_n} (qK - 1) \right]}{\log qK}$$

- $n$  = Wirksame Kammerzahl
- $q$  = Fließgeschwindigkeitsverhältnis der oberen zur unteren Phase
- $K$  = Verteilungskoeffizient
- $C_1$  = Konzentration der einfließenden unteren Phase
- $C_n$  = Konzentration der ausfließenden unteren Phase

Organische Dicarbonsäuren im Phasensystem *n*-Butanol/Wasser sind für Gegenstromextraktionsversuche besonders geeignet, da sie Verteilungskoeffizienten aufweisen, welche ziemlich konzentrationsunabhängig sind. Fig. 3 gibt die Verteilungsisothermen von verschiedenen Dicarbonsäuren im genannten System bei 25°C wieder<sup>8)</sup>. Die Konzentrationen der Säuren wurden durch Titrieren mit 0,1N Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator bestimmt.

In der Tabelle sind die Versuchsdaten und Ergebnisse der Gegenstromextraktionsexperimente (nach JANTZEN) zusammengestellt. Die Umdrehungszahl der Scheiben betrug 10 pro Min. Säuren mit verschiedenen Verteilungskoeffizienten und Versuche mit unterschiedlichen Strömungsverhältnissen der Phasen ergeben übereinstimmend eine wirksame Kammerzahl von 4, was einem Wirkungsgrad der Apparatur von ungefähr 70% entspricht<sup>9)</sup>.

<sup>7)</sup> E. JANTZEN, *Dechema-Monographien*, Vol. V, No. 48 (1932).

<sup>8)</sup> Vgl.: P. K. HIETALA, *Acta chem. scand.* 14, 212 (1960).

<sup>9)</sup> Aus der Ableitung der Formel nach JANTZEN geht hervor, dass die Konzentration  $C_1$  der einfließenden Lösung der Konzentration in einer zusätzlichen Kammer entspricht. Daraus lässt sich ein Wirkungsgrad der Apparatur von ungefähr 70% berechnen. Bei der Anwendung der Formel ist dies jedoch meist vernachlässigt worden, so dass sich ein höherer Wirkungsgrad ergibt.

## Zusammenstellung der Extraktionsversuche nach JANTZEN

(Alle Chemikalien waren *purum*-Substanzen der Firma FLUKA, Buchs/Schweiz)

Säure	Konzentrations- verh. der einfließenden/ ausfließenden Phase (%) $C_1/C_n$	Strömungs- geschw. But./Wasser (ml/h)	Strömungs- verhältnis $q$	Verteilungs- koeffizient $K$	Wirksame Kammerzahl $n$
1. Bernsteinsäure	5/0,765	110/84	1,31	1,05	3,9
2. Bernsteinsäure	5/0,156	102/48	2,12	1,05	4,6
3. Bernsteinsäure	5/1,13	200/200	1,00	1,05	4,1
4. Malonsäure	5/0,535	98/52	1,88	0,75	4,6
5. Malonsäure	5/2,09	96/112	0,86	0,75	4,4
6. Glutarsäure	5/0,425	96/98	0,98	1,80	4,1
Durchschnittswert für $n$					= 4,28
Wirkungsgrad der Apparatur = 71% <sup>8)</sup>					

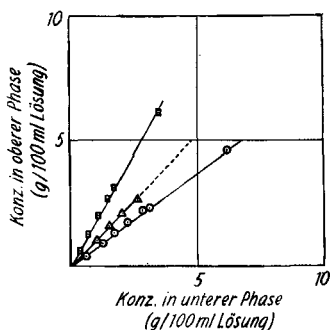


Fig. 3. Verteilungsisothermen von Malonsäure (○), Bernsteinsäure (Δ) und Glutarsäure (□) im Phasensystem n-Butanol/Wasser bei 25°<sup>8)</sup>

Die Verteilungskoeffizienten betragen:

für Malonsäure 0,75, Bernsteinsäure 1,05, Glutarsäure 1,80 (2,0 für niedrige Konzentrationen)

### Diskussion der Ergebnisse

Um den Wirkungsgrad einer Gegenstromextraktionsapparatur zu ermitteln, ist es vorteilhaft, einen Apparat mit nur wenigen Kammern zu benutzen. Die einzelnen Faktoren, welche die Wirksamkeit bestimmen, können auf diese Weise gesondert überprüft werden, und unter gewissen Voraussetzungen lassen sich die Ergebnisse auf einen Apparat mit hoher Stufenzahl übertragen. Einen Apparat mit vielen Kammern direkt zu prüfen, bietet viele Schwierigkeiten, da die zu bestimmenden Kurven oder Konzentrationen zu nahe beieinander liegen, um sichere Aussagen zu erlauben. Wenn die oben genannten Faktoren an einem kleinen Apparat überprüft und abgeklärt worden sind, kann auf Grund dieser Ergebnisse ein grosser Apparat gebaut werden, der aber seine Leistungsfähigkeit bei der Trennung von Substanzgemischen erst unter Beweis stellen muss.

Der beschriebene Apparat hat sich als besonders vorteilhaft bei leicht emulgierbaren Phasensystemen erwiesen. Soll in jeder Kammer das Verteilungsgleichgewicht zu 90% (Fig. 1) erreicht werden, ist vorauszusehen, dass bei einer Phasenfällung von je 50 ml pro Kammer die Fließgeschwindigkeit 200 ml pro Stunde nicht wesentlich überschritten werden darf, da sonst die Trennleistung beträchtlich absinkt. Die Extraktionsversuche nach JANTZEN mit Fließgeschwindigkeiten bis zu 200 ml pro Stunde bestätigen dies und ergaben eine wirksame Kammerzahl von 4. Übereinstimmend wurde mit verschiedenen Dicarbonsäuren als Testsubstanzen dasselbe Ergebnis erhalten, was einem Wirkungsgrad von ungefähr 70% entspricht<sup>9)</sup>.

Das Fließverhalten der Phasen, welches nach der Methode von SIGNER mit einer Phase geprüft wurde, ergab das gleiche Resultat, und es ist zu erwarten, dass der Apparat mit anderen Substanzen ähnliche Leistungen aufweisen wird.

Auf Grund dieser Resultate wurde mit dem Bau eines Apparates mit grösserer Kammerzahl begonnen, und wir hoffen, später über dessen Trennleistung berichten zu können.

Dem Generaldirektor unseres Instituts, Herrn Dr. R. H. GILLETTE, welcher diese Arbeit sehr gefördert hat, danke ich bestens. Herrn Dr. B. HARGITAY und Herrn Dr. H. TOMPA danke ich für wertvolle Diskussionen und Frau E. SZALAI für technische Mitarbeit.

#### SUMMARY

A continuous counter-current extraction apparatus has been tested by JANTZEN'S method with malonic, succinic, and glutaric acid at several flow ratios of the phases, and by a method described by SIGNER *et al.* It has a plate efficiency of about 70%. This type of apparatus can be used even when the phases emulsify readily.

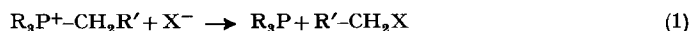
UNION CARBIDE EUROPEAN RESEARCH ASSOCIATES S.A.  
Brüssel 18, Belgien  
95, rue Gatti de Gamond

### 134. Réactions des ions nitrate et acétate avec les sels de triphénoxy-méthyl-phosphonium

par R. F. HUDSON et P. A. CHOPARD

(21 III 62)

*Introduction.* Les sels de phosphonium se prêtent à une variété de réactions dépendant des conditions et de la nature des anions mis en présence. Ainsi, les ions halogènes produisent une désalcoylation selon un mécanisme typiquement  $S_N2$ , comme dans le cas des sels d'amines quaternaires<sup>1)</sup>:



<sup>1)</sup> F. G. FENTON, L. HEY & C. K. INGOLD, J. chem. Soc. 1933, 959.