



①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

①1 **CH 686 784 A5**⑤1 Int. Cl.⁶: C 07 C 261/02
C 07 F 009/12**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

①2 **PATENTSCHRIFT A5**

②1 Gesuchsnummer: 01641/94

⑦3 Inhaber:
Lonza AG, Gampel/Wallis. Geschäftsleitung,
4002 Basel (CH)

②2 Anmeldungsdatum: 27.05.1994

②4 Patent erteilt: 28.06.1996

④5 Patentschrift
veröffentlicht: 28.06.1996⑦2 Erfinder:
Falchetto, Alessandro, Monte Crestese (IT)
Daum, Ulrich Dr., Hofstetten SO (CH)⑤4 **Verfahren zur Herstellung von Arylcyanaten.**

⑤7 Mehrwertige Arylcyanate werden in einem kontinuierlichen Verfahren aus den entsprechenden Phenolen und Chlorcyan hergestellt. Phenol, Chlorcyan und ein tertiäres Amin werden simultan und kontinuierlich bei -20°C bis 0°C in einen gekühlten Schlaufenreaktor eingespeist, so dass die Reaktionskomponenten, bevor sie miteinander in Kontakt treten, durch das zirkulierende Reaktionsgemisch vorverdünnt werden. Das Verfahren erlaubt es, die Reaktanden in annähernd stöchiometrischem Verhältnis einzusetzen und sehr reine Produkte zu erhalten. Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren herstellbaren Cyanate sind Ausgangsmaterialien für hochtemperaturbeständige Kunstharze.



Beschreibung

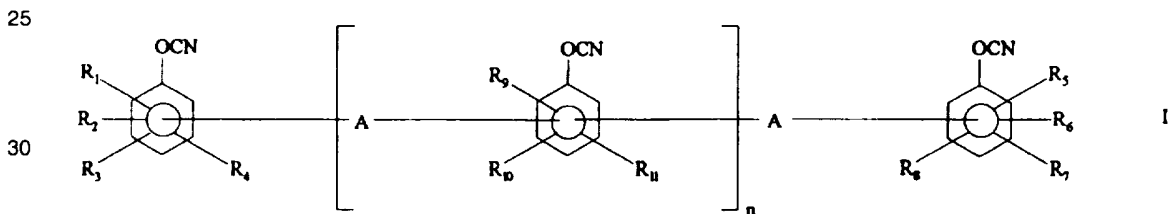
Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von mehrwertigen Arylcyanaten aus den entsprechenden Phenolen und Chlorcyan.

5 Arylcyanate, die Phenolester der Cyansäure, sind wichtige Bausteine für Kunstharze (s. z.B. DE-OS 1 720 663). Üblicherweise werden Arylcyanate aus den entsprechenden Phenolen und Chlorcyan hergestellt, wobei der als Nebenprodukt entstehende Chlorwasserstoff durch eine Base als Salz gebunden wird (DE-AS 1 195 764). Weil Chlorcyan als Chlorid der Cyansäure aufgefasst werden kann, entspricht diese Reaktion formal der Herstellung eines Esters aus dem entsprechenden Alkohol und dem entsprechenden Säurechlorid. Da jedoch sowohl Chlorcyan als auch die entstehenden Arylcyanate hochreaktive Verbindungen sind, müssen zur Unterdrückung von Neben- und Folgereaktionen genau definierte Reaktionsbedingungen eingehalten werden, um zufriedenstellende Ausbeuten und genügend reine Produkte zu erhalten. Gerade bei solchen Arylcyanaten, die weder durch Destillation noch durch Kristallisation gereinigt werden können, kommt dem letztgenannten Kriterium besondere Bedeutung zu.

15 Die bekannten Verfahren zur Herstellung reiner mehrwertiger Arylcyanate (DE-OS 2 446 004, 2 507 671, 2 507 705, 2 529 486, 2 529 487) sind entweder diskontinuierliche Verfahren oder erfordern ein wässrig-organisches Zweiphasen-System. Ausserdem muss bei den diskontinuierlichen Verfahren häufig ein Überschuss an Chlorcyan vorgelegt werden, was bei grossen Ansätzen auch ein Sicherheitsrisiko darstellt (Chlorcyan ist sehr giftig.). Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines kontinuierlichen Verfahrens, das sich für die Herstellung grosser Mengen hochreiner Arylcyanate eignet und einfach und gefahrlos durchzuführen ist.

Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe durch das Verfahren nach Patentanspruch 1 gelöst.

Die erfindungsgemäss herstellbaren mehrwertigen Arylcyanate können durch die allgemeine Formel

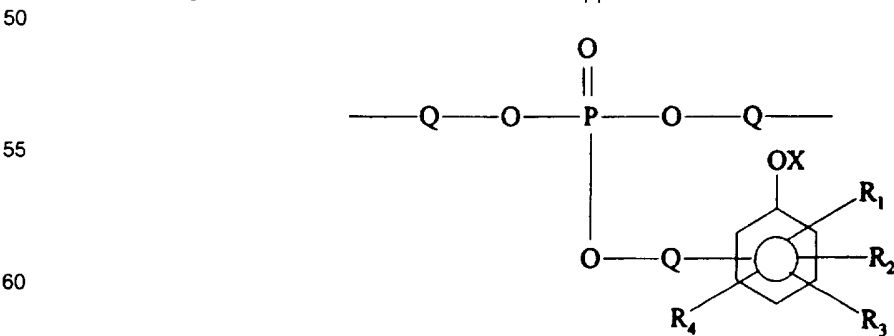


beschrieben werden.

35 Hierin ist n eine ganze Zahl von 0 bis 20, vorzugsweise 0 bis 10. Es fallen damit sowohl zweiwertige als auch mehrwertige (oligomere) Arylcyanate unter Formel I. Letztere leiten sich beispielsweise von mehrwertigen Phenolen des Novolak-Typus ab.

40 A kann sowohl eine direkte chemische Bindung als auch eine zweiwertige Gruppe sein. Mögliche zweiwertige Gruppen sind Sauerstoff, Schwefel, Sulfonyl, Carbonyl und Carbonyldioxy (—O—C(=O)—O—). Ebenfalls mögliche zweiwertige Gruppen sind geradkettige oder verzweigte C₁–C₁₀-Alkandiygruppen, die gegebenenfalls vollständig oder teilweise fluorsubstituiert sein können, zweiwertige mono- oder polycyclische aromatische Reste, die gegebenenfalls mit einer oder mehreren C₁–C₄-Alkylgruppen und/oder einem oder mehreren Halogenatomen substituiert sein können, oder zweiwertige mono- oder polycyclische cycloaliphatische Reste, die gegebenenfalls mit einer oder mehreren C₁–C₄-Alkylgruppen substituiert sein können. Ausserdem kann A eine aus zweien oder mehreren der vorstehend genannten zweiwertigen Gruppen zusammengesetzte zweiwertige Gruppe sein. Falls n grösser als Null ist und somit mehrere zweiwertige Gruppen A vorhanden sind, können diese gleich oder verschieden sein. Vorzugsweise sind die Gruppen A jedoch gleich.

45 Wenn n gleich Null ist, kann A auch eine Gruppe der Formel



65 sein. Hierin ist Q jeweils entweder eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe. Mögliche zweiwertige Gruppen sind geradkettige oder verzweigte C₁–C₁₀-Alkandiygruppen, die gegebenenfalls voll-

ständig oder teilweise fluorsubstituiert sein können, zweiwertige mono- oder polycyclische aromatische Reste, die gegebenenfalls mit einer oder mehreren C₁-C₄-Alkylgruppen und/oder einem oder mehreren Halogenatomen substituiert sein können, oder zweiwertige Gruppen, die aus zweien oder mehreren der vorstehend genannten Gruppen zusammengesetzt sind.

5 X bedeutet in diesem Fall -CN.

Die die Cyanatgruppen tragenden aromatischen Ringe können an den «freien» Kohlenstoffatomen noch Substituenten R₁ bis R₁₁ tragen. Die Substituenten R₁ bis R₁₁ können gleich oder verschieden sein und neben Wasserstoff jeweils Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder C₁-C₄-Alkyl, welches gegebenenfalls vollständig oder teilweise fluorsubstituiert sein kann, sein.

10 Sowohl die zweiwertigen Gruppen A und Q als auch die Substituenten R₁ bis R₁₁ können jeweils in ortho-, meta- oder para-Stellung zu den Cyanatgruppen stehen, wobei das Substitutionsmuster an den einzelnen aromatischen Ringen sowohl innerhalb eines Moleküls als auch von Molekül zu Molekül gleich oder verschieden sein kann.

15 Unter dem Begriff «Alkandiyldgruppe» sind hier und im folgenden sowohl solche Gruppen, deren freie Valenzen vom selben Kohlenstoffatom ausgehen, wie beispielsweise Methylen, Ethylen oder 1-Methyl-ethylen (= Isopropyliden) als auch solche, deren freie Valenzen von verschiedenen Kohlenstoffatomen ausgehen, wie beispielsweise 1,2-Ethandiyld (= Ethylen) oder 1,3-Propandiyld (= Trimethylen), zu verstehen.

Ein Beispiel für eine fluorsubstituierte Alkandiyldgruppe ist 1-(Trifluormethyl)-2,2,2-trifluorethylen.

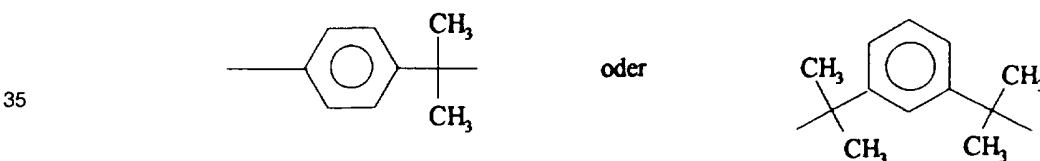
20 Unter dem Begriff «polycyclisch» sind hier und im folgenden alle cyclischen Strukturen, die mindestens zwei Ringe aufweisen, zu verstehen. Hierunter fallen einfach verbundene Ringe wie zum Beispiel Biphenyl, Spiro-Verbindungen, kondensierte Ringsysteme wie beispielsweise Naphthalin oder verbrückte Ringsysteme wie beispielsweise Norbornan.

25 Zweiwertige aromatische Reste sind beispielsweise o-, m- und p-Phenylen und die verschiedenen isomeren Naphthylene und Biphenylylene.

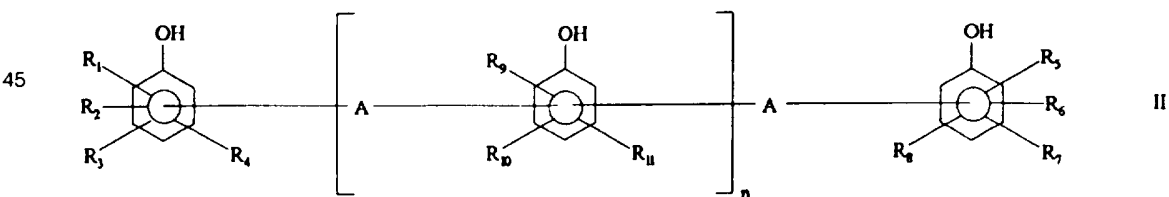
Bei zweiwertigen cycloaliphatischen Resten können die beiden freien Valenzen vom selben Kohlenstoffatom ausgehen, wie beispielsweise bei Cyclohexyldiden, oder von verschiedenen Kohlenstoffatomen wie beispielsweise bei Octahydro-4,7-methanoindendiyld.

Zusammengesetzte zweiwertige Gruppen sind beispielsweise solche der Formeln

30



40 Erfindungsgemäss werden die mehrwertigen Arylcyanate aus den entsprechenden mehrwertigen Phenolen der allgemeinen Formel



und Chlorcyan in Gegenwart eines tertiären Amins hergestellt.

Der Index n sowie die Gruppen A, R₁ bis R₁₁ und, falls vorhanden, Q haben hierin die gleichen Bedeutungen wie im Produkt (I), während X falls vorhanden, für Wasserstoff steht.

55 Erfindungsgemäss werden die drei Komponenten in einem gekühlten Schlaufenreaktor miteinander zur Reaktion gebracht. Der Begriff «Schlaufenreaktor» steht hierbei nicht für eine bestimmte Bauform, sondern lediglich für das Funktionsprinzip. Im einfachsten Fall besteht der Schlaufenreaktor aus einem ringförmig geschlossenen Rohr (Schlaufe), in das eine Umwälzpumpe eingebaut ist. Die wegen der Exothermie der Reaktion und der niedrigen Reaktionstemperatur erforderliche Kühlung kann beispielsweise durch einen sich über einen wesentlichen Teil der Rohrlänge erstreckenden Kühlmantel oder einen an beliebiger Stelle in die Schlaufe eingebauten Wärmetauscher üblicher Bauart erreicht werden.

60 An der Schlaufe befinden sich mindestens ein Anschluss zum Abziehen des Reaktionsgemisches und mehrere, vorzugsweise drei, Anschlüsse zum Einspeisen der Reaktionskomponenten. Da die Reaktion des Phenols (II) mit dem Chlorcyan in Lösung stattfindet, muss mindestens eine der drei einzuspeisenden Komponenten in gelöster Form vorliegen. Im allgemeinen wird das Phenol als Lösung in einem organischen Lösungsmittel eingesetzt, da Phenole bei der Reaktionstemperatur normalerweise fest sind.

65

Selbstverständlich kann auch das Chlorcyan und/oder das tertiäre Amin in gelöster bzw. verdünnter Form zugegeben werden. Die Einspeisung der Reaktionskomponenten in den Schlaufenreaktor erfolgt im wesentlichen simultan und kontinuierlich. Dies bedeutet, dass keine grösseren Unterbrechungen oder starken Schwankungen des molaren Verhältnisses der Reaktionskomponenten im Reaktionsgemisch auftreten. Geringfügige Schwankungen, wie sie beispielsweise durch Pulsationen von Kolben- oder Membranpumpen auftreten können, sind jedoch zulässig.

Die Einspeisung der Reaktionskomponenten in den Schlaufenreaktor erfolgt weiterhin so, dass diese erst nach Verdünnung durch das zirkulierende Reaktionsgemisch miteinander in Kontakt treten. Dies wird durch entsprechende Anordnung der Einspeisestellen unter Berücksichtigung der Strömungsverhältnisse in der Schlaufe erreicht. Es ist jedoch nicht notwendig, eine ideale Vermischung zu erzwingen.

Gleichzeitig mit der Einspeisung der Reaktionskomponenten wird ein dem eingespeisten Volumen entsprechender Strom des Reaktionsgemisches aus dem Schlaufenreaktor abgezogen und der Aufbereitung zugeführt. Wenn die Schlaufe wie üblich stets vollständig gefüllt ist, ist diese Bedingung automatisch erfüllt.

Die Reaktionstemperatur beträgt zweckmässig -20°C bis 0°C , wobei die eingespeisten Reaktionskomponenten vorteilhaft vorgekühlt werden. Wird das Chlorcyan in reiner Form, also nicht als Lösung, zugeführt, so ist der enge Flüssigkeitsbereich (-6°C bis $+14^{\circ}\text{C}$) dieser Substanz zu berücksichtigen.

Das molare Verhältnis von Chlorcyan zu den reaktiven Hydroxygruppen des Phenols beträgt 1,0 bis 1,2, vorzugsweise 1,0 bis 1,1. Diese Werte beziehen sich auf die zugeführten Mengen, die im Reaktionsgemisch tatsächlich vorliegenden Verhältnisse können sich davon mehr oder weniger stark unterscheiden.

Als tertiäres Amin wird vorteilhaft ein Trialkylamin der allgemeinen Formel $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$ eingesetzt, wobei R, R' und R'' gleich oder verschieden sein können und jeweils eine geradkettige oder verzweigte C_{1-6} -Alkylgruppe bedeuten. Besonders bevorzugt ist Triethylamin.

Als Lösungsmittel für die Durchführung der Reaktion kann grundsätzlich jedes organische Lösungsmittel eingesetzt werden, in dem die Reaktionskomponenten genügend löslich sind und das nicht mit Chlorcyan oder einer anderen Komponente reagiert. Hierfür eignen sich insbesondere Ester wie beispielsweise Ethylacetat oder Butylacetat, Ether wie beispielsweise Tetrahydrofuran, Ketone wie beispielsweise Aceton oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Dichlormethan.

Für die Aufarbeitung ist es vorteilhaft, ein Lösungsmittel einzusetzen, in dem das Produkt löslich, das als Nebenprodukt entstehende tertiäre Ammoniumchlorid aber nicht oder nur schwer löslich ist. Letzteres fällt dann aus und kann durch Filtration oder Zentrifugation ganz oder teilweise abgetrennt werden.

Es ist auch möglich, Reaktion und Aufarbeitung in verschiedenen Lösungsmitteln durchzuführen, indem beispielsweise das Lösungsmittel des aus dem Schlaufenreaktor abgezogenen Reaktionsgemisches abdestilliert und durch ein anderes Lösungsmittel ersetzt wird.

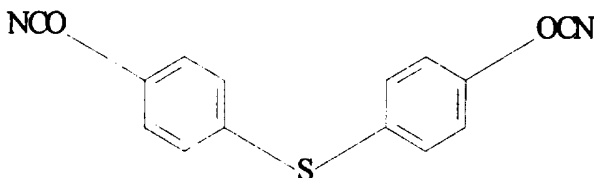
Weiterhin kann es von Vorteil sein, ein Lösungsmittel einzusetzen, das nicht oder nur wenig mit Wasser mischbar ist, und das Reaktionsgemisch zur Entfernung des tertiären Ammoniumchlorids mit Wasser zu extrahieren. Dies ist insbesondere bei der Herstellung von solchen Arylcyanaten, die weder durch Kristallisation noch durch Destillation gereinigt werden können, von Bedeutung.

Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach an sich bekannten Methoden und hängt im wesentlichen von den physikalischen Eigenschaften der einzelnen Produkte ab. Kristallisierbare Produkte werden vorteilhaft nach Aufkonzentrieren der Lösung kristallisiert, filtriert oder zentrifugiert und schliesslich getrocknet.

Bei nicht kristallisierbaren Produkten wird zunächst das Lösungsmittel vollständig abdestilliert und anschliessend werden gegebenenfalls in einer zweiten Destillation leichtflüchtige Nebenprodukte abgetrennt.

Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich beispielsweise zur Herstellung der folgenden Verbindungen:

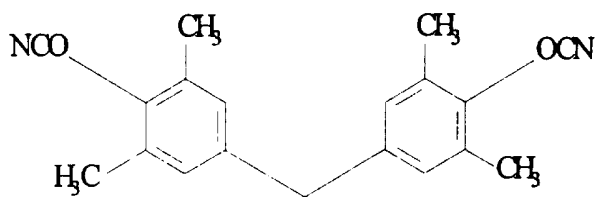
4,4'-Thiodiphenylcyanat der Formel



4,4'-Methylenbis(2,6-dimethylphenylcyanat) der Formel

5

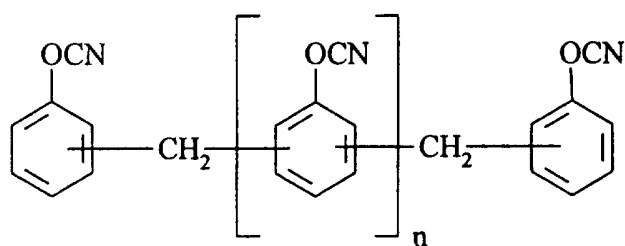
10



Arylcyanat der Formel

15

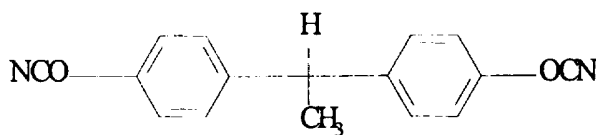
20



25

4,4'-Ethyldendiphenylcyanat der Formel

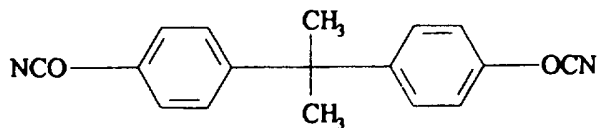
30



35

2,2-Bis(4-cyanatophenyl)propan der Formel

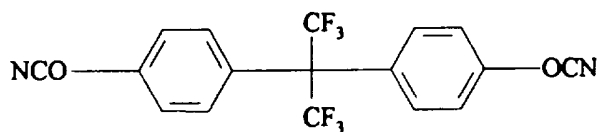
40



45

4,4'-Bis(trifluormethyl)methyldiphenylcyanat der Formel

50

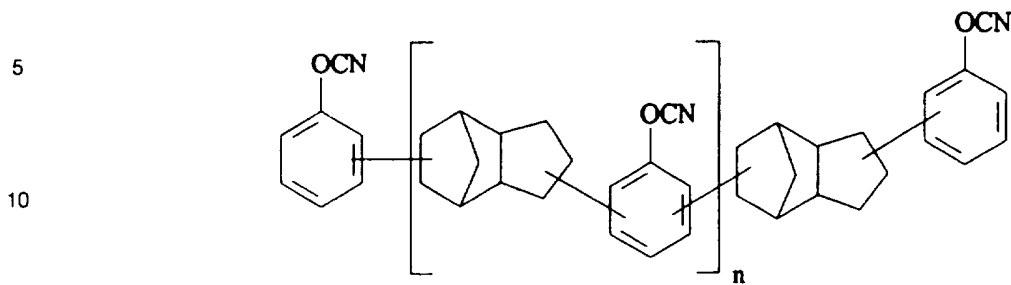


55

60

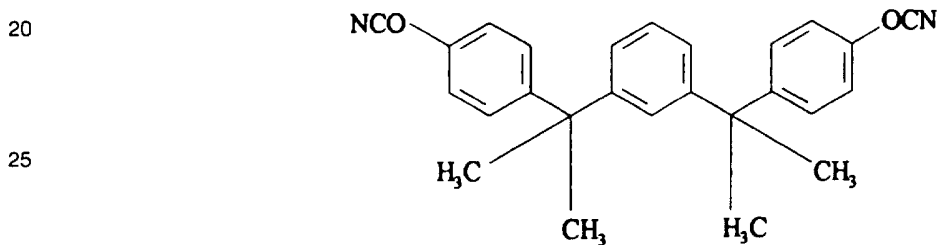
65

Arylcyanat der Formel



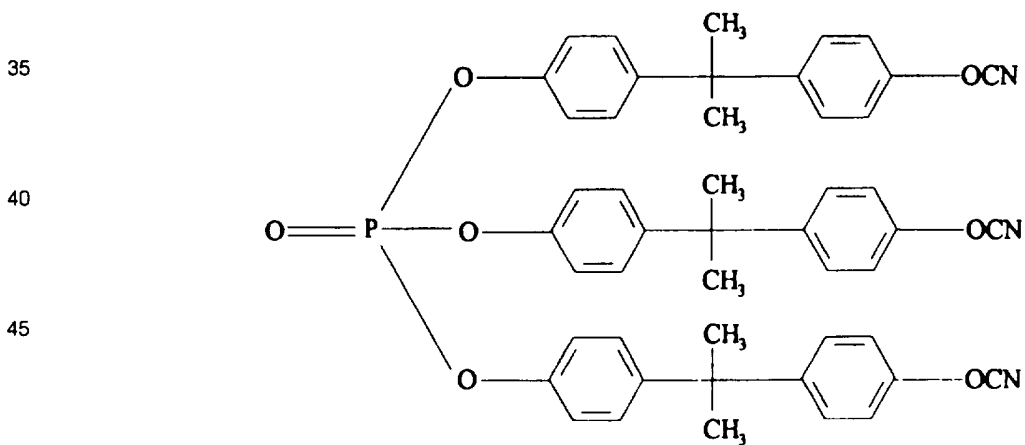
15

4,4'-(1,3-Phenyldiisopropyliden)diphenylcyanat der Formel



30

Phosphorsäure tri(4-(1-(4-cyanatophenyl)-1-methylethyl)phenylester) der Formel



Erläuterung der Zeichnungen:

55 Die beigefügten Schemazeichnungen (Fig. 1 und 2) dienen ebenso wie die Ausführungsbeispiele lediglich zur Veranschaulichung des Erfindungsgegenstandes, ohne diesen auf die gezeigten Ausführungsformen zu beschränken.

Fig. 1 stellt schematisch eine Anlage zur Herstellung von nicht kristallinen Arylcyanaten dar. Aus dem gerührten Vorratsbehälter 1 wird die Phenollösung über eine Dosierpumpe in die mit Umwälzpumpe und Wärmetauscher ausgestattete Reaktorschleife 4 eingespeist. Simultan dazu wird das tertiäre Amin aus dem Vorratsbehälter 2 ebenfalls über eine Dosierpumpe sowie über die Leitung 3 das Chlorcyan eingespeist.

60 Das Reaktionsgemisch wird über eine Leitung (in der Zeichnung oben) kontinuierlich in einen Filtrationsapparat 5 und das Filtrat von dort weiter in einen Flüssig-flüssig-Extraktor 6 geführt, wo es im Gegenstrom mit Wasser extrahiert wird. Das Extraktionswasser 7 wird der Abwasserbehandlung zugeführt.

65

Die Produktlösung wird in einer ersten Destillation 8 vom Lösungsmittel und in einer zweiten Destillation 9 von leichtflüchtigen Nebenprodukten und Verunreinigungen befreit. Aus dem Sumpf der zweiten Destillation wird das reine Produkt 10 abgezogen.

Fig. 2 zeigt ebenfalls schematisch die Anordnung zur Herstellung von kristallinen Produkten. Der Reaktorteil (Ziffern 1-4) und der Aufbereitungsteil bis zur Lösungsmitteldestillation (Ziffern 5-8) sind identisch mit der Anordnung gemäss Fig. 1.

Aus dem Sumpf der Lösungsmitteldestillation 8 wird eine konzentrierte Produktlösung in einen Kristallisor 11 geleitet. Der dort gebildete Kristallbrei gelangt in den Filtrationsapparat 12 und der Filterkuchen von dort in den Trockner 13, aus dem das fertige Produkt 14 entnommen wird.

Beispiele

Beispiel 1:

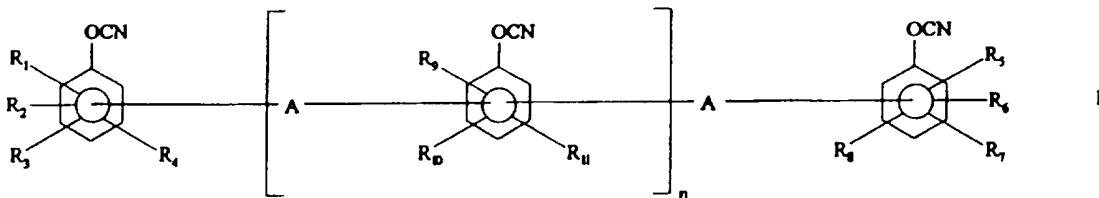
Herstellung von 2,2-Bis(4-cyanatophenyl)propan (Bisphenol A-dicyanat)

In einen auf -10°C Innentemperatur gekühlten Schlaufenreaktor von 15 l Volumen wurden über Dosierpumpen simultan und getrennt voneinander 100 kg/h einer 15%igen Lösung von Bisphenol A in Aceton und 13,6 kg/h Triethylamin eindosiert. Gleichzeitig wurden 8,5 kg/h Chlorcyan (entsprechend einem molaren Verhältnis von 1:1,02:1,05) eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde über eine Umwälzpumpe in der Schlaufe zirkuliert und lief in einen Sammelbehälter über. Dort wurde es zunächst gerührt, um eine Sedimentation des ausgefallenen Triethylammoniumchlorids zu verhindern, und chargenweise auf eine Filtrationsnutsche gegeben. Der Filterkuchen wurde mit Aceton gewaschen und zur Rückgewinnung des Triethylamins weiterverarbeitet. Das Filtrat wurde eingedampft, wobei ca. 80% des Lösungsmittels abdestilliert wurden. Die so erhaltene konzentrierte Produktlösung wurde mit einer Temperatur von 60-70°C unter starkem Rühren in Wasser von ca. 10°C eingeleitet. Das ausgefallene Produkt wurde abzentrifugiert, zweimal mit Wasser gewaschen und in einem Schaufeltrockner bei 50°C und ca. 50 mbar 24 h getrocknet.

Die Reinheit des Endprodukts war 97,5-99,5%, die Ausbeute (bezogen auf Bisphenol A) ca. 90%.

Patentansprüche

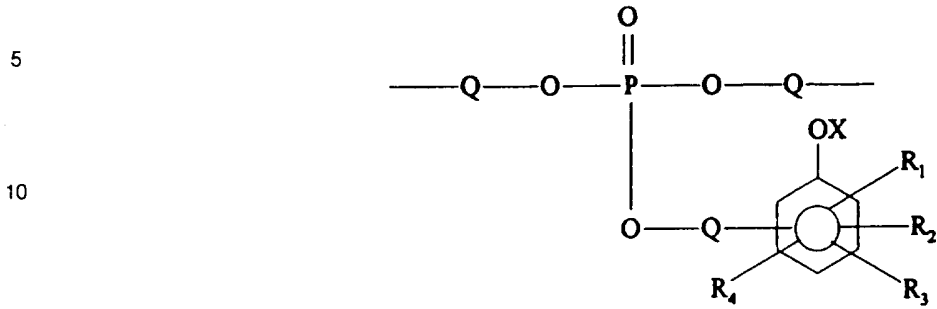
1. Verfahren zur Herstellung von Arylcyanaten der allgemeinen Formel



worin

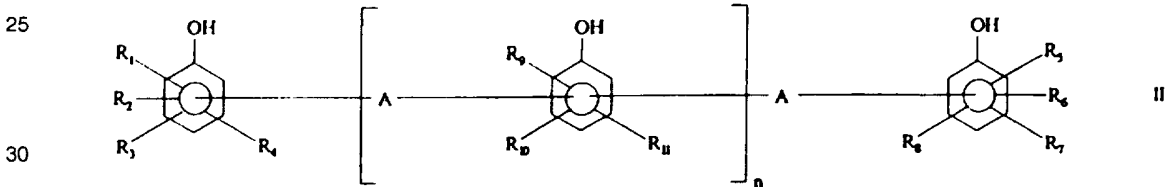
a) n eine ganze Zahl von 0 bis 20 und A eine direkte Bindung, Sauerstoff, Schwefel, Sulfonyl, Carbonyl, Carbonyldioxy, eine gegebenenfalls fluorsubstituierte geradkettige oder verzweigte C₁-C₁₀-Alkandylgruppe, ein gegebenenfalls C₁-C₄-alkyl- und/oder halogensubstituierter zweiwertiger mono- oder polycyclischer aromatischer Rest, ein gegebenenfalls C₁-C₄-alkylsubstituierter zweiwertiger mono- oder polycyclischer cycloaliphatischer Rest oder eine aus zwei oder mehreren der vorstehend genannten Gruppen zusammengesetzte zweiwertige Gruppe ist, wobei, falls n grösser als Null ist, die jeweils durch A symbolisierten Gruppen gleich oder verschieden sein können, oder

b) n gleich Null, A eine Gruppe der Formel



20

und Q eine direkte Bindung, eine gegebenenfalls fluorsubstituierte geradkettige oder verzweigte C₁-C₁₀-Alkandylgruppe, ein gegebenenfalls C₁-C₄-alkyl- und/oder halogensubstituierter zweiwertiger mono- oder polycyclischer aromatischer Rest oder eine aus zweien oder mehreren der vorstehend genannten Gruppen zusammengesetzte zweiwertige Gruppe und X gleich -CN ist sowie R₁ bis R₁₁ jeweils gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder gegebenenfalls fluorsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeuten, durch Umsetzung von Phenolen der allgemeinen Formel



35

40

worin n, A, Q und R₁ bis R₁₁ die oben genannten Bedeutungen haben und X Wasserstoff ist, mit Chlorcyan in Gegenwart eines tertiären Amins, dadurch gekennzeichnet, dass das Phenol, das Amin und das Chlorcyan, wovon mindestens eine der drei Komponenten als Lösung in einem organischen Lösungsmittel vorliegt, im wesentlichen simultan und kontinuierlich bei einer Temperatur von -20°C bis 0°C und in einem molaren Verhältnis von Chlorcyan zu den reaktiven Hydroxygruppen des Phenols von 1,0 bis 1,2 derart in einem gekühlten Schlaufenreaktor eingespeist werden, dass die Reaktionskomponenten, bevor sie miteinander in Kontakt treten, durch das im Schlaufenreaktor zirkulierende Reaktionsgemisch vorverdünnt werden und gleichzeitig ein dem eingespeisten Volumen der Reaktionskomponenten entsprechender Strom des Reaktionsgemisches aus dem Kreislauf abgezogen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Chlorcyan zu den reaktiven Hydroxygruppen des Phenols 1,0 bis 1,1 beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als tertiäres Amin ein Trialkylamin der Formel RR'R''N eingesetzt wird, worin R, R' und R'' gleich oder verschieden sind und jeweils eine geradkettige oder verzweigte C₁-C₆-Alkylgruppe bedeuten.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als tertiäres Amin Triethylamin eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein organisches Lösungsmittel eingesetzt wird, in dem das entstehende tertiäre Ammoniumchlorid schwer löslich ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das tertiäre Ammoniumchlorid durch Filtration oder Zentrifugation aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein Lösungsmittel eingesetzt wird, das mit Wasser nicht mischbar ist und das Reaktionsgemisch, gegebenenfalls nach Filtration oder Zentrifugation, mit Wasser extrahiert wird.

Figur 1

