

302927

6  
27



UNIVERSIDAD FEMENINA DE MEXICO

ESCUELA QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO  
Con estudios incorporados a la U.N.A.M.

METODO ALTERNATIVO DE SINTESIS DE BIFENILOS  
ASIMETRICOS, CON OXIDO DE PLATA (II)

*T E S I S*  
*Que para obtener el titulo de*  
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO  
*presenta*  
TAVARES MORENO PATRICIA

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

México, D. F.

1992



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

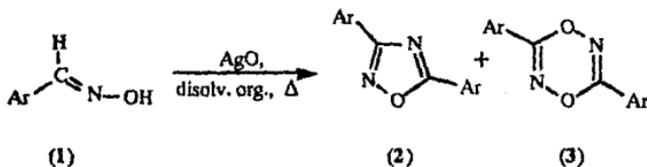
## C O N T E N I D O

	PÁG.
I.- INTRODUCCIÓN	1
II.- PARTE TEÓRICA	3
A. Importancia de los bifenilos asimétricos.	3
B. Algunos métodos importantes que producen bifenilos asimétricos.	5
C. Métodos de obtención de fenilhidrazinas.	11
III.- MATERIAL Y MÉTODOS	12
IV.- PARTE EXPERIMENTAL	18
A. Preparación de materias primas	18
B. Oxidación de fenilhidrazinas	23
C. Constantes físicas y químicas	26
V.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
VI.- CONCLUSIONES	35
VII.- BIBLIOGRAFÍA	36

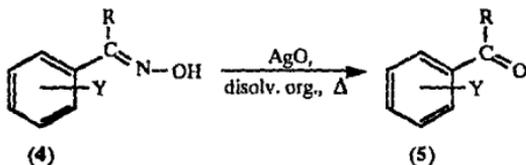
## I.- INTRODUCCIÓN

La base del presente trabajo fueron las investigaciones de Martínez<sup>1</sup> y Ramírez<sup>2</sup>, quienes iniciaron el estudio sistemático de la reactividad, frente al óxido de plata(II), de compuestos orgánicos con grupos funcionales nitrogenados, particularmente oximas.

Las reacciones con los derivados de aldehídos aromáticos (1), condujeron a la obtención de los 1,2,4-oxadiazoles (2) y 1,4,2,5-dioxadiazinas (3)

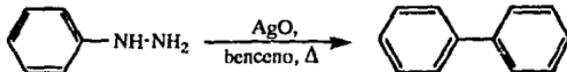


y de las reacciones con las cetoximas aromáticas (4), se obtuvieron los correspondientes productos de desoximación (5).



Por otro lado, al realizar el estudio de diversas reacciones de compuestos

nitrogenados, Tapia<sup>3</sup> encontró que el producto principal de la reacción de la fenilhidrazina con el óxido de plata(II), era el bifenilo.



Mediante la realización de varios experimentos con la reacción anterior, en diferentes disolventes, pudo establecerse que uno de los anillos bencénicos del bifenilo, provenía del disolvente y el otro de la fenilhidrazina. Para continuar con el estudio del comportamiento de estas funciones nitrogenadas, frente al óxido de plata(II), y para validar el procedimiento anterior, como un método general para la obtención de bifenilos, se pensó en investigar las condiciones de reacción adecuadas para la transformación, en presencia del óxido de plata(II), de varias arilhidrazinas.

De lo anterior surgió el presente trabajo, en el que se planteó como objetivo, la síntesis de bifenilos asimétricamente sustituidos, a partir de fenilhidrazinas sustituidas, las cuales a su vez, serían preparadas por medio de algún método descrito en la literatura<sup>4</sup>.

## II.- PARTE TEÓRICA.

### A. Importancia de los bifenilos asimétricos.

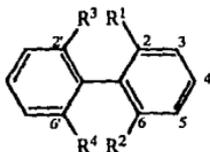
Los bifenilos son compuestos orgánicos que contienen en su estructura, cuando menos, dos anillos bencénicos unidos directamente por un enlace sigma. Cuando uno de los anillos contiene algún sustituyente o cuando ambos los contienen pero en posiciones diferentes o éstos son de naturaleza diferente, se habla de bifenilos asimétricamente sustituidos y sus derivados forman un grupo grande de compuestos de interés biológico, de entre los cuales los derivados clorados son probablemente los más importantes en el comercio; por ejemplo, en 1970 se produjeron en el mundo más de 100,000 toneladas de polibifenilos clorados<sup>5</sup>, de las que se consumieron, solamente en Japón, aproximadamente 11,000 toneladas. Como ejemplo, podemos mencionar que el 2-clorobifenilo participa directamente en la síntesis de un fármaco que disminuye el colesterol, llamado itanoxone<sup>6</sup>, cuyo estudio aun no ha sido concluido.

En general, los bifenilos monosustituidos con halógeno en la posición dos, forman el material que inicia la síntesis de un número de compuestos bifenílicos sustituidos<sup>7</sup>, por lo cual resultan estos compuestos de gran utilidad en síntesis orgánica.

Otra aplicación importante de estos compuestos, la tenemos en el caso de la preparación de los derivados alquilados, los cuales son útiles como agentes humectantes<sup>8</sup>. Aquí, es necesario señalar que a pesar de la importancia de los bifenilos asimétricos, monosustituidos, existen pocos métodos para su obtención, a diferencia

de los compuestos simétricos<sup>9</sup>; por lo tanto, es importante el desarrollo de métodos sintéticos alternativos, que permitan su obtención, de una manera sencilla. También es muy importante el uso de los derivados bifenílicos como fungicidas<sup>10</sup>.

Por otro lado, los derivados quirales de bifenilo han sido de interés desde el punto de vista teórico. Para que un bifenilo sea quiral, no es necesario que contenga en su estructura átomos de carbono asimétricos, puesto que las propiedades de quiralidad, provienen de la disimetría que adquieren las moléculas al impedirse la libre rotación de los anillos bencénicos a través del enlace sigma. La limitación del libre giro de los anillos aromáticos es ocasionada por la presencia de sustituyentes voluminosos, distribuidos de manera no simétrica. Ha quedado establecido que únicamente aquellos que tienen sustituyentes en las posiciones 2, 2', 6, y 6', son capaces de resolución<sup>11</sup>.

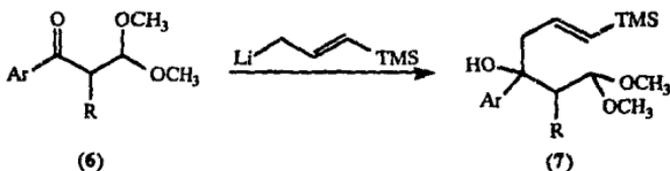


También ha quedado establecido que las formas ópticamente activas de estos compuestos, que tienen cuatro sustituyentes orto, son muy estables hacia la racemización, pero aquellos en los que solamente tres de las posiciones orto se encuentran sustituidas, se racemizan más fácilmente.

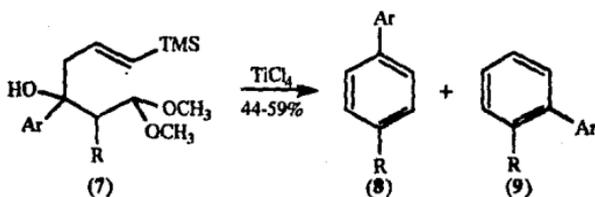
## B. Algunos métodos importantes que producen bifenilos asimétricos.

Dentro de los métodos que existen descritos en la literatura, para la obtención de este tipo de compuestos, los que se describen a continuación son los que proporcionan mayores rendimientos.

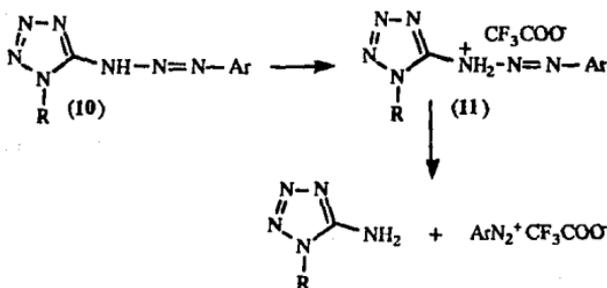
- a) Por adición de aliltrimetilsilil litio a los cetoacetales (6), en tetrahidrofurano<sup>12</sup> a -78°C, para producir los vinilsilanos (7);



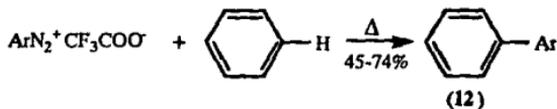
los cuales son tratados con tetracloruro de titanio o tetracloruro de estaño, en solución de diclorometano, para producir los correspondientes bifenilos asimétricos (8) y (9).



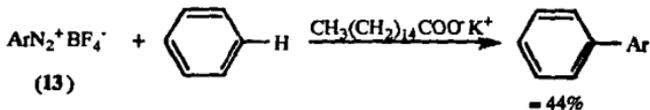
- b) Por adición de un ácido acético trihalogenado, a una solución del triaceno (10), en benceno seco, se produce la correspondiente sal de amonio (11), la cual se descompone por calentamiento, generando sales de diazonio



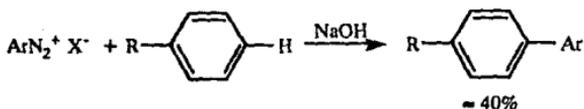
que reaccionan con el benceno, utilizado como disolvente, para producir los bifenilos asimétricos (12) correspondientes<sup>13</sup>.



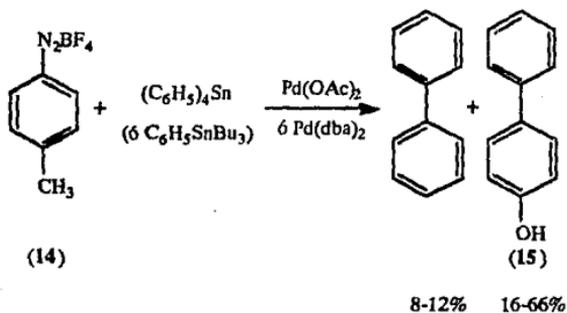
c) Por reacción del tetrafluoroborato de arildiazonio (13) con benceno, catalizada por la sal de potasio de un ácido graso<sup>14</sup>.



d) La reacción de una sal de diazonio con un compuesto aromático líquido, catalizada con hidróxido de sodio, produce los compuestos bifenlicos asimétricos correspondientes<sup>15</sup>.

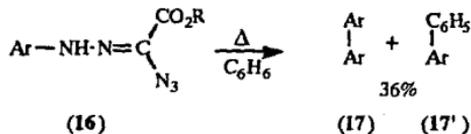


e) La reacción del tetrafluoroborato de 4-metilbenceno (14) con algún compuesto de fenil estaño(IV), en presencia de un catalizador de paladio, produce los bifenilos asimétricos (15)<sup>16</sup>.

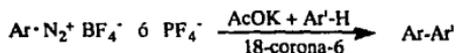


$\text{Pd(dba)}_2 = \text{bis(dibenzilidenacetona)paladio(0)}$

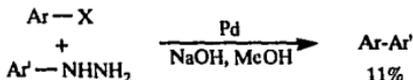
f) La descomposición térmica, en benceno, del compuesto (16), produce<sup>17</sup> los bifenilos 17 y 17'.



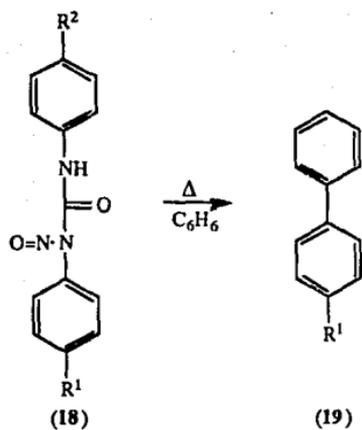
- g) Por medio de la reacción de Gomberg-Bachmann<sup>18</sup>, que consiste en la descomposición catalizada por el acetato de potasio, en condiciones de transferencia de fase, de un tetrafluoro borato o un tetrafluoro fosfato de arildiazonio. El catalizador para la transferencia de fase es el éter 18-corona-6; el rendimiento de la reacción, frecuentemente depende del disolvente aromático (Ar'-H) utilizado.



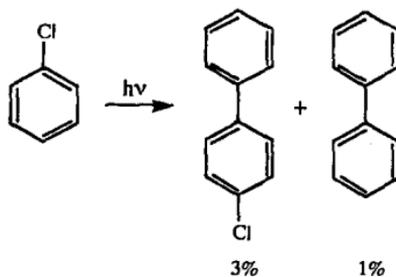
- h) Por acoplamiento reductivo de halobencenos con arilhidrazinas en presencia de ciertos catalizadores de paladio y un medio alcalino. En este caso, los rendimientos dependen del catalizador y el disolvente que se utilicen<sup>19</sup>.



- i) Por descomposición térmica, en benceno, de las 1,3-diaril-1-nitrosoureas (18), se producen los bifenilos asimétricos (19) correspondientes<sup>20</sup>.

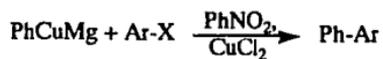
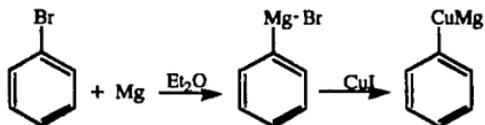


j) Por fotorreacción del monoclorobenceno sometido a la radiación ultravioleta de una lámpara de mercurio de alta presión (Toshiba SHL1000 UV2)<sup>21</sup>.



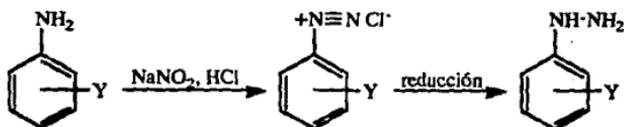
k) Por reacción del cuprato de fenil-magnesio, obtenido a partir del yoduro cuproso

y bromuro de fenilmagnesio, con algunos haluros orgánicos, se producen los bifenilos asimétricos respectivos<sup>22</sup>.



### C. Métodos de obtención de fenilhidrazinas.

Realmente se cuenta con pocos métodos disponibles para la obtención de arilhidrazinas; de los pocos métodos que existen, probablemente los mejores sean los que están basados en la reducción de sales de diazonio, las cuales a su vez son preparadas por nitrosación de las aminas correspondientes. Los reductores que han sido empleados con mayor frecuencia son el sulfito de sodio<sup>23</sup> y el cloruro de estaño(II)<sup>24</sup>.



### III.- MATERIAL Y MÉTODOS

#### Material de vidrio.

- 1.- Matraces Erlenmeyer de: (5,10,25,300 y 500 ml).
- 2.- Equipo para destilación simple y por arrastre con vapor.
- 3.- Refrigerantes de diversos tamaños.
- 4.- Matraces bola de: (10,15,25,100, y 250 ml).
- 5.- Embudos de separación.
- 6.- Vasos de precipitados de: (50,100,250 y 500 ml).
- 7.- Probetas de vidrio de: (10,50,100 y 500 ml).
- 8.- Campana para filtración.
- 9.- Embudos de porcelana de varios tamaños.
- 10.- Termómetros.
- 11.- Embudos de filtración de tallo largo.
- 12.- Frascos para muestras.
- 13.- Agitadores de vidrio.
- 14.- Desecador.
- 15.- Trampas para vacío.
- 16.- Matraces Kitazato de: 2 y 3 litros.
- 17.- Embudos Buchner.
- 18.- Cámara cromatográfica.
- 19.- Columnas cromatográficas
- 20.- Vidrios de reloj .

**Otro tipo de material.**

- 1.- Soportes Universal.
- 2.- Anillos para soporte.
- 3.- Baño de vapor.
- 4.- Espátulas de níquel-cromo.
- 5.- Recipientes para baño con hielo.
- 6.- Barras magnéticas para agitación (varios tamaños).
- 7.- Frascos Dewar.
- 8.- Goggles.
- 9.- Tapones de hule para matraces.
- 10.- Frascos de plástico de 2 L.
- 11.- Papel filtro y aluminio.
- 12.- Canastillas eléctricas.
- 13.- Membrana para filtración.
- 14.- Pinzas para bureta y de tres dedos.
- 15.- Pinzas para soporte.
- 16.- Algodón.

**Aparatos.**

- 1.- Rotavapor Büchi.
- 2.- Bomba de vacío.
- 3.- Agitadores magnéticos.
- 4.- Balanza analítica Mettler AE-160.
- 5.- Refrigerador.
- 6.- Reguladores.
- 7.- Termómetro digital.
- 8.- Lámpara de luz ultravioleta Mineralight W.GL-58 de Ultraviolet Products, Inc.
- 9.- Aparato para microdestilación.
- 10.- Aparato para medición de punto de fusión Culatti.
- 11.- Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Varian FT-80A.
- 12.- Espectrofotómetro de Infrarrojo Nicolet FT-5X y Perkin-Elmer 368B.

- 13.- Espectrómetro de masas Hewlett-Packard 5985-B.
- 14.- Cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890. Columna al 5% de metil-fenil silicón en sílice fundida, de 25 m x 0.32 mm. Gas portador  $H_2$ , 2 ml/min; la temperatura de la columna fue de 250°C durante 4 min. y programada a 10°/min. hasta 270°C. El inyector y el detector a 270°.

### Reactivos

- 1.- Disolventes orgánicos (acetona, metanol, cloroformo, etanol, acetato de etilo, éter etílico y benceno).
- 2.- Orto-toluidina y p-toluidina.
- 3.- Orto-cloro anilina y m-cloro-anilina.
- 4.- Orto-metilfenilhidrazina y p-metilfenilhidrazina.
- 5.- Ácidos (HCl,  $H_2SO_4$ ).
- 6.- Sulfato de sodio anhidro.
- 7.- Cloruro de sodio.
- 8.- Hidróxido de sodio.
- 9.- Carbonato de potasio (J.T. Baker, r.a.).
- 10.- Hexano.
- 11.- Peroxisulfato de potasio.
- 12.- Nitrato de plata.
- 13.- Óxido de plata (II).
- 14.- Celita.
- 15.- Carbón activado.
- 16.- Nitrito de sodio.
- 17.- Cloruro de estaño(II).
- 18.- Yodo (J.T. Baker, r.a.).
- 19.- o-Clorofenilhidrazina y m-clorofenilhidrazina.

**Material para cromatografía.**

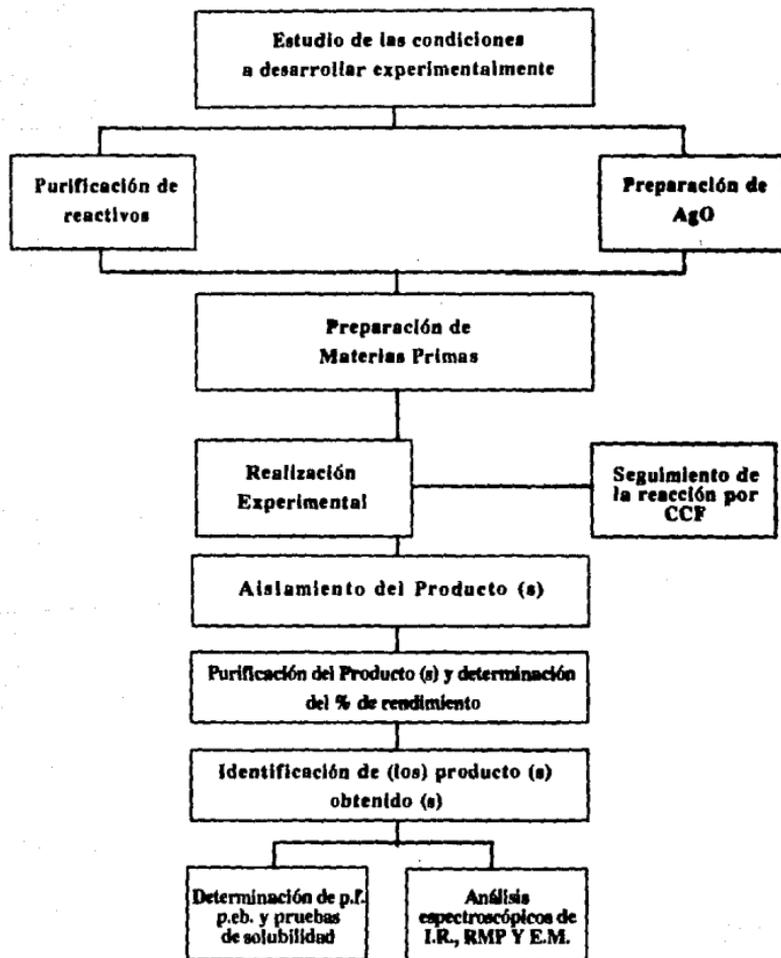
Para cromatografía en columna se utilizó gel de sílice Merck 60 (30-70 mallas).

Para cromatografía preparativa se utilizó cromatoplasmas Merck de sílice gel 60 F254 (20 x 20 cm x 2 mm)

Para la elaboración de seis placas preparativas de 0.44 x 23 x 17.5 cm, se utilizó 300 g. de silicagel G. Merck con 60 g. de silicagel GF254 Merck en 720 ml. de agua destilada. Cada placa se utilizó para purificar hasta 200 mg. de muestra.

Cromatoplasmas analíticas de silicagel Merck de 2.5 x 5 cm, para seguir el desarrollo de las reacciones.

## Esquema del método de trabajo utilizado



**Abreviaturas utilizadas**

<b>IR</b>	<b>infrarrojo</b>
<b>RMN</b>	<b>resonancia magnética nuclear</b>
<b>EM</b>	<b>espectrometría de masas</b>
<b>CCF</b>	<b>cromatografía en capa fina</b>
<b>CC</b>	<b>cromatografía en columna</b>
<b>sm</b>	<b>multiplete, señal múltiple</b>
<b>ss</b>	<b>señal simple, singulete</b>
<b>sa</b>	<b>señal ancha</b>
<b>arom.</b>	<b>aromático</b>
<b>Org.</b>	<b>orgánico</b>
<b>TMS</b>	<b>tetrametilsilano</b>

#### IV.- PARTE EXPERIMENTAL.

##### A. Preparación de materias primas

###### a) *o*-metilfenilhidrazina (22a).-

En un matraz bola de 250 ml provisto de agitación magnética, se colocaron 11.2 ml de HCl al 37.4%, y se enfriaron a 0°C por medio de un baño de hielo-sal; se inició la agitación, se agregó un poco de hielo y se adicionaron poco a poco 3 g. de *o*-toluidina (reclén destilada por arrastre con vapor y enfriada a 0°C). Se adicionó otro poco de hielo y se aumentó la agitación. Después de 10 minutos se agregó a través de un embudo de seguridad, una solución (también a 0°C) de nitrito de sodio (preparada con 1.932 g. de NaNO<sub>2</sub> en 10 ml. de agua destilada); se continuó la agitación y después de 30 minutos se adicionó más hielo. Finalmente se adicionó, gota a gota, una solución de cloruro de estaño(II) en HCl frío (preparada con 18.95 g. de SnCl<sub>2</sub> y 19.6 ml. de HCl). Al estar agregando esta solución se fue formando un precipitado amarillo pálido; al terminar de agregarla se tapó el matraz e inmediatamente se guardó en el refrigerador durante toda la noche. Al día siguiente, se filtró la mezcla y se lavó el precipitado con 60 ml. de solución saturada de NaCl seguida de solución 2:1 de hexano-éter etílico. El precipitado se dejó secar con vacío durante 30 minutos y luego se transfirió a un matraz Erlenmeyer de 250 ml; se le agregaron 20 ml. de solución al 15% de NaOH y se continuó la agitación durante 10 minutos. La solución resultante se extrajo con éter; la capa orgánica se secó con sulfato de sodio. El disolvente se eliminó en rotavapor a temperatura ambiente, quedando como residuo un sólido cristalino de color amarillo pálido que después de ser secado al vacío pesó 1.942g (67.2 % de rendimiento). El punto de fusión fue de 58-60°C. Este producto se utilizó tal como se obtuvo ya que en anteriores ocasiones se intentó recristalizarlo y purificarlo por cromatografía en capa

fina, con resultados poco satisfactorios. El producto se caracterizó a través de sus constantes espectroscópicas como o-metilfenilhidrazina que presentó en el IR ( $\text{CHCl}_3$ , Fig. 1)  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) en 3419 y 3353 para el grupo  $\text{NH}_2$  y en 1606 para el grupo  $\text{C}=\text{C}$  arom.; en RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Fig. 2, ppm,  $\delta$ , TMS), 6.50-7.30 (sm, 4H), 2.06 (ss, 3H,  $\text{CH}_3$ ) y en 3.87 (sa, 3H,  $-\text{NH}-\text{NH}_2$ ); en E.M (Fig. 3) m/e 122 ( $\text{M}^+$ ), m/e 105 ( $\text{M}-17$ ).

**b) p-metilfenilhidrazina (22b).-**

En un matraz bola de 250 ml provisto de agitación magnética, se colocaron 11.2 ml de HCl al 37.4%, y se enfriaron a  $0^\circ\text{C}$  por medio de un baño de hielo-sal; se inició la agitación, se agregó un poco de hielo y se adicionaron poco a poco 3 g. de p-toluidina (recién destilada por arrastre con vapor y enfriada a  $0^\circ\text{C}$ ). Se adicionó otro poco de hielo y se aumentó la agitación. Después de 10 minutos se agregó a través de un embudo de seguridad, una solución (también a  $0^\circ\text{C}$ ) de nitrito de sodio (preparada con 1.932 g. de  $\text{NaNO}_2$  en 10 ml. de agua destilada); se continuó la agitación y después de 30 minutos se adicionó más hielo. Finalmente se adicionó, gota a gota, una solución de cloruro de estaño(II) en HCl frío (preparada con 18.95 g. de  $\text{SnCl}_2$  y 19.6 ml. de HCl). Al estar agregando esta solución se formó un precipitado blanco; al terminar la adición se tapó el matraz y se guardó en el refrigerador durante toda la noche. Al día siguiente se filtró la mezcla de reacción; el precipitado se lavó con 70 ml. de solución saturada de NaCl seguida de 70 ml. de solución 2:1 de hexano-éter etílico. El precipitado se secó con vacío durante 30 minutos y luego se transfirió a un matraz Erlenmeyer de 250 ml; se le agregaron 20 ml. de solución al 15% de NaOH y se mantuvo con agitación durante 10 minutos. La solución resultante se extrajo con éter; la capa orgánica se secó con sulfato de sodio y el disolvente se eliminó en rotavapor

a temperatura ambiente, quedando como residuo (1.720g, 50.3% de rendimiento) un sólido blanco cristalino de punto de fusión 61-64°C. Este producto fue utilizado sin ningún tratamiento adicional, ya que se descomponen con facilidad. Por medio de análisis espectroscópicos, se identificó al producto como p-metilfenilhidrazina que presentó en el IR ( $\text{CHCl}_3$ , Fig. 4)  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3380 para el enlace NH y 1613 para el enlace C=C arom.; en RMN,  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Fig. 5, ppm,  $\delta$ ), 6.40-7.75 (sm, 4H), 2.23 (ss, 3H,  $\text{CH}_3$ ) y 3.54 (sa, 3H,  $\text{NH-NH}_2$ ); en E.M. (Fig. 6) m/e 91 (M-31) y m/e 105 (M-17).

c) *o*-Clorofenilhidrazina (22c).-

En un matraz bola de 250 ml provisto de agitación magnética, se colocaron 11.2 ml de HCl al 37.4%, y se enfriaron a 0°C en un baño de hielo-sal; se inició la agitación, se agregó un poco de hielo y después de 15 minutos se adicionaron, en pequeñas porciones, 3 g. de *o*-cloroanilina (recién purificada y enfriada a 0°C). Transcurridos 10 minutos se adicionó una solución de nitrito de sodio (también a 0°C y preparada con 1.72 g. de  $\text{NaNO}_2$  en 6.0 ml. de agua destilada) por medio de un embudo de seguridad; se aumentó la agitación y se mantuvo así durante 30 minutos; se agregó un poco de hielo y gota a gota una solución de cloruro de estaño(II) en HCl frío (preparada con 16.95 g. de  $\text{SnCl}_2$  en 17.5 ml de HCl); al agregar esta solución se formó un precipitado amarillo, se tapó el matraz e inmediatamente se introdujo en el refrigerador, permaneciendo ahí toda la noche. La mezcla de reacción se filtró y el precipitado se lavó con 200 ml de solución saturada de NaCl seguida de una mezcla 2:1 de hexano-éter etílico. El precipitado se secó con vacío por 30 minutos; transcurrido ese tiempo se transfirió a un matraz Erlenmeyer de 250 ml, se le agregaron 40 ml de solución al 15 % de NaOH. La solución se extrajo con éter etílico; la fase orgánica se secó con

sulfato de sodio y se concentró en rotavapor a temperatura ambiente. Al eliminar el disolvente, quedó un sólido amarillo (1.964g, 58.5%) de p.f. 43-45°C. Por medio de análisis espectroscópicos se identificó al producto como o-clorofenilhidrazina que presentó en el IR (KBr, Fig. 7)  $\nu_{\max}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) en 3340 y 3300 para el grupo  $\text{NH}_2$ , 1592 para el enlace  $\text{C}=\text{C}$  arom.; en RMN,  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Fig. 8, ppm,  $\delta$ ), 6.40-7.65 (sm, 4H), 3.37 (sa, 3H,  $\text{NH-NH}_2$ ); en E.M. (Fig. 9), m/e 142 ( $\text{M}^+$ ), m/e 144 ( $\text{M}+2$ ).

d) *m*-clorofenilhidrazina (22d).-

En un matraz bola de 250 ml provisto de agitación magnética, se colocaron 11.2 ml de HCl al 37.4%, y se enfriaron a 0°C en un baño de hielo-sal; se inició la agitación, se agregó un poco de hielo y después de 15 minutos se adicionaron, en pequeñas porciones, 3 g. de *m*-cloroanilina (recién destilada por arrastre con vapor y enfriada a 0°C). Transcurridos 10 minutos se adicionó una solución de nitrito de sodio (también a 0°C y preparada con 1.72 g. de  $\text{NaNO}_2$  en 6.0 ml. de agua destilada) por medio de un embudo de seguridad; se aumentó la agitación y se mantuvo así durante 30 minutos; se agregó un poco de hielo y gota a gota una solución de cloruro de estaño(II) en HCl frío (preparada con 16.95 g. de  $\text{SnCl}_2$  en 17.5 ml de HCl); al estar agregando esta solución se formó un precipitado amarillo, se tapó el matraz y se introdujo en el refrigerador donde permaneció toda la noche. Al día siguiente se filtró la mezcla y se lavó el precipitado con 200 ml. de solución saturada de NaCl seguida de 200 ml. de mezcla 2:1 de hexano-éter etílico. El precipitado se dejó secar con vacío durante 30 minutos y luego se colocó en un matraz Erlenmeyer de 250 ml y se le agregaron 40 ml de solución al 15% de NaOH. Esta mezcla se extrajo con éter etílico; la fase orgánica se secó con sulfato de sodio y se concentró en rotavapor a temperatura ambiente; Se

obtuvo 2.59g (78.4 % de rendimiento) de un sólido amarillo cristalino, cuyo punto de fusión no se determinó pero con un punto de ebullición de 100°C/1 mm de Hg. Los datos espectroscópicos obtenidos, permitieron la identificación del producto como m-clorofenilhidrazina que presentó bandas de absorción en el IR (película, Fig. 10),  $\nu_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>) en 3336 y 3199 para el grupo NH<sub>2</sub>, 1596 para el enlace C=C arom.; en RMN, <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, Fig. 11, ppm,  $\delta$ ), señales en 6.35-7.30 (sm, 4H), 3.90 (sa, 3H, NH-NH<sub>2</sub>); en EM (Fig. 12), m/e 142 (M<sup>+</sup>), m/e 144 (M+2).

#### **Preparación del óxido de plata(II)<sup>25</sup>.**

Se disolvieron 72 g. de NaOH (1.8 moles) en un litro de agua, con agitación constante y manteniendo la temperatura a 85°C. En seguida se agregaron en pequeñas porciones 75 g. de peroxidisulfato de potasio (0.28 moles) en forma de suspensión acuosa y 51 g de AgNO<sub>3</sub> (0.3 moles) disueltos en la mínima cantidad de agua, la temperatura de la mezcla resultante se elevó a 92°C manteniéndose así durante 15 minutos. Inmediatamente se formó un precipitado negro el cual fue filtrado al vacío a través de una membrana de teflón en un embudo Büchner; los iones sulfato fueron eliminados por lavado con agua alcalinizada con NaOH, continuando con lavado de agua destilada. Para que se seque el óxido de plata(II) se colocó dentro de un desecador. El rendimiento obtenido fue de 86.7 %.

## B. Oxidación de fenilhidrazinas

### a) 2-Metilbifenilo (23a).-

En un matraz bola de 100 ml. se colocaron 600 mg. de o-metilfenilhidrazina y 40 ml. de benceno (libre de tiofeno); la solución se agitó magnéticamente y se le agregó, poco a poco, 10 equivalentes (6.07 g.) de AgO y luego se calentó a ebullición. El desarrollo de la reacción se siguió por CCF en cromatoplasmas de silicagel de 2.5 x 5 cm. La detección de las manchas se hizo con luz ultravioleta y luego se revelaron con yodo. Las muestras para las cromatoplasmas se tomaron cada hora a partir de que se inició el calentamiento. El tiempo total de la reacción fue de 4 h. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró con vacío a través de un embudo Büchner, provisto de una capa de celita. El residuo se lavó con benceno (3 x 20 ml). El filtrado se concentró en rotavapor, y se secó al vacío; el producto de interés se separó de la mezcla de reacción por CCF en dos placas de silicagel de 23 x 17.5 cm, las cuales se desarrollaron en una mezcla de hexano/acetato de etilo 95:5; el producto se obtuvo como líquido anaranjado (83.2 mg, 9.2%), con un punto de ebullición de 254-255°C. La identificación del producto se realizó mediante sus constantes espectroscópicas; presentó bandas de absorción en el IR (película, Fig. 13),  $\nu_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>) en 3015 para el C-H arom., 2955 para el C-H alifático, 1600 para el enlace C=C arom.; en RMN, <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, Fig. 14, ppm,  $\delta$ ), señales en 6.95-7.75 (sm, para 9H arom.), 2.72 (ss, 3H, CH<sub>3</sub>). En cromatografía de gases (Fig. 15), se observó un contenido de 92.279 % de 2-metilbifenilo en la muestra.

**b) 4-Metilbifenilo (23b).-**

En un matraz bola de 100 ml, se colocaron 600 mg. de p-metilfenilhidrazina y 40 ml de benceno (libre de tiofeno), la solución se agitó magnéticamente y se le agregaron, en pequeñas porciones, 10 equivalentes (6.07 g.) de AgO. La mezcla se calentó a ebullición durante 4 h y 15 min. La mezcla de reacción se filtró y el residuo se lavó con benceno (3 x 20 ml). El filtrado se concentró en rotavapor y se secó al vacío. El producto de reacción se purificó por CC en sílicagel, eluyendo con hexano; se colectaron fracciones de 1 ml y el producto de interés fue aislado de las fracciones 28-58. Se juntaron todas las fracciones y se concentraron en rotavapor; durante este proceso el producto cristalizó. El producto fue obtenido (43.2 mg, 5.5%) en forma de cristales blancos con punto de fusión de 41-44°C. En el IR (película, Fig. 16),  $\nu_{max}$  (cm<sup>-1</sup>), 3025 para el C-H arom., 2960 para el C-H del metilo y 1600 para el C=C arom.; en RMN, <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, Fig. 17, ppm,  $\delta$ ), 6.88-7.80 (sm, 9H, arom.), 2.35 (ss, 3H, CH<sub>3</sub>); en EM (Fig. 18), m/e 182 (M<sup>+</sup>), m/e 167 (M-15).

**c) 2-Clorobifenilo (23c).-**

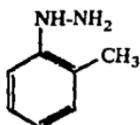
En un matraz de 100 ml de fondo redondo, se colocaron 600 mg. de o-clorofenilhidrazina y 40 ml. de benceno (libre de tiofeno); en seguida se agregó, en pequeñas porciones, 10 equivalentes (5.2029 g.) de AgO. La mezcla se agitó magnéticamente y se calentó a ebullición durante 1 h 45 min. La mezcla de reacción se filtró y el residuo se lavó con benceno (3 x 20 ml); el filtrado se concentró en rotavapor y el residuo se cromatógrafió en dos placas de sílicagel de 20 x 20 cm, las cuales se desarrollaron en una mezcla de hexano/acetato de etilo 95:5. El producto se obtuvo (89.5 mg, 11.2 %) como sólido color anaranjado con un punto de fusión de 32-33°C. Sus constantes espectroscópicas

más relevantes fueron: en el IR (película, Fig. 19),  $\nu_{\max}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) en 1570 para el C=C aromático, 3059 y 3027 para el enlace C-H arom.; en RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Fig. 20, ppm,  $\delta$ ), en 6.60-7.85 (sm, 9H, arom.); en EM (Fig. 21), m/e 152 (M-36), m/e 190 (M+2).

d) 3-Clorobifenilo (23d).-

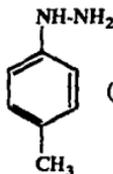
En un matraz bola de 100 ml, provisto de agitación magnética, se colocaron 600 mg. de m-clorofenilhidrazina y 40 ml. de benceno (libre de tiofeno); en seguida se agregó poco a poco 10 equivalentes (5.2029 g.) de AgO e inmediatamente se inició el calentamiento hasta ebullición. La reacción tuvo una duración de 1:30 horas. Transcurrido ese tiempo se apagó el sistema y se dejó enfriar. La mezcla de reacción se filtró por medio de un embudo con capa de celita, lavándose el residuo con tres porciones de 20 ml. cada una de benceno. El filtrado se concentró en rotavapor y el residuo se purificó por CCF (en dos placas de silicagel de 23 x 17.5 cm que se desarrollaron en hexano). Después de cortar la banda de interés, el producto se extrajo de la sílice con acetona. El disolvente se eliminó en rotavapor y el producto se secó al alto vacío. Se obtuvieron 70 mg (8.82 %) de un líquido viscoso color anaranjado, con un punto de ebullición de 283-285°C. Este producto presentó bandas de absorción en el IR (película, Fig. 22),  $\nu_{\max}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) en 3061 y 3031 para el C-H arom., 1592 para el C=C aromático; en RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Fig. 23, ppm,  $\delta$ ) 6.85-8.0 (sm, 9H, arom.); en EM (Fig. 24), m/e 188 (M<sup>+</sup>), m/e 190 (M+2).

## C. Constantes físicas y químicas



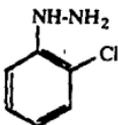
(22a)

$C_7H_{10}N_2$   
 PM 122 g/gmol  
 sólido amarillo pálido  
 p. f. exp. 58-60°C  
 p. f. descrito<sup>26</sup> 59°C  
 rendimiento 67.2 %



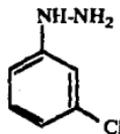
(22b)

$C_7H_{10}N_2$   
 PM 122 g/gmol  
 sólido blanco  
 p. f. exp. 61-64°C  
 p. f. descrito<sup>27</sup> 66°C  
 rendimiento 50.3 %



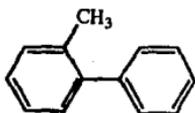
(22c)

$C_6H_7N_2Cl$   
 PM 142.5 g/gmol  
 sólido amarillo  
 p. f. exp. 43-45°C  
 p. f. descrito<sup>28</sup> 48°C  
 rendimiento 58.5 %



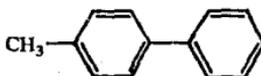
(22d)

$C_6H_7N_2Cl$   
 PM 142.5 g/gmol  
 sólido amarillo  
 p. eb. exp. 100°C/1 mmHg  
 p. eb. descrito<sup>29</sup> 165°C/23 mmHg  
 rendimiento 78.4 %



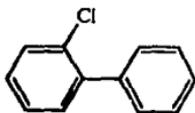
(23a)

$C_{13}H_{12}$   
 PM 168 g/gmol  
 líquido anaranjado  
 p. eb. exp. 254-255°C  
 p. eb. descrito<sup>30</sup> 255.3°C  
 rendimiento 9.2 %



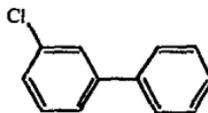
(23b)

$C_{13}H_{12}$   
 PM 168 g/gmol  
 sólido blanco  
 p. f. exp. 41-44°C  
 p. f. descrito<sup>31</sup> 44-47°C  
 rendimiento 5.5 %



(23c)

$C_{12}H_9Cl$   
 PM 188.5 g/gmol  
 sólido anaranjado  
 p. f. exp. 32-33°C  
 p. f. descrito<sup>32</sup> 34°C  
 rendimiento 11.3 %



(23d)

$C_{12}H_9Cl$   
 PM 188.5 g/gmol  
 líquido viscoso anaranjado  
 p. eb. exp. 283-285°C  
 p. eb. descrito<sup>33</sup> 284-285°C  
 rendimiento 8.8 %

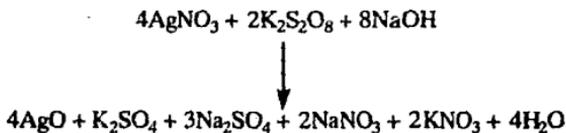
## V.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Como ya se mencionó anteriormente, el objetivo principal del presente trabajo fue desarrollar, experimentalmente, un método general para la obtención de bifenilos asimétricos, mediante la reacción en benceno, del óxido de plata(II) con una fenilhidrazina sustituida.

Para su realización, este trabajo se dividió en tres etapas que son las siguientes:

- 1.- Preparación del reactivo y los sustratos.
- 2.- Oxidación de las fenilhidrazinas sustituidas.
- 3.- Análisis de resultados.

El óxido de plata(II) se preparó fácilmente, siguiendo la técnica descrita por Hammer y Kleinberg<sup>25</sup>, de acuerdo con la siguiente ecuación:

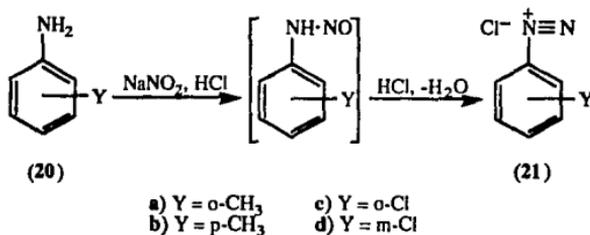


Para la preparación de las fenilhidrazinas, el primer método por el que se optó, fue el descrito por Coleman<sup>23</sup>, cuya parte fundamental consiste en el uso de sulfito de sodio para la reducción de una sal de diazonio; sin embargo, los resultados experimentales al aplicar este método, fueron muy poco satisfactorios. Por lo tanto, la síntesis de cada una de las fenilhidrazinas sustituidas que se utilizaron, fue de

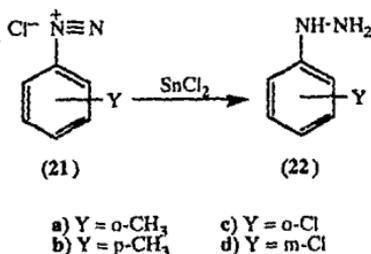
acuerdo al método descrito por Hunsberger<sup>24</sup>.

En ambos casos, la síntesis se lleva a cabo en dos pasos; la única diferencia entre ambos, está en el agente reductor utilizado. El método de Hunsberger utiliza cloruro estano.

Partiendo de las anilinas (20), obtenidas comercialmente, se prepararon las sales de diazonio (21). Antes de su uso, cada anilina se purificó mediante una destilación por arrastre con vapor.



Inmediatamente después de ser obtenida, cada una de las sales de diazonio fue reducida con cloruro de estaño(II). En los cuatro casos estudiados, la reacción procedió fácilmente y se pudieron obtener satisfactoriamente las cuatro fenilhidrazinas sustituidas (22) correspondientes.



Los resultados de estas reacciones se resumen en la Tabla 1, presentada a continuación

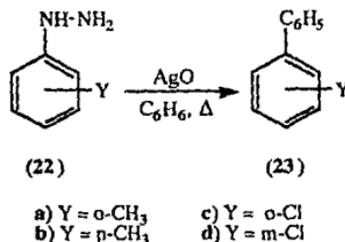
Fenilhidrazina	Rendimiento (%)
22a	67.2
22b	50.3
22c	58.5
22d	78.4

Tabla 1

Todas las fenilhidrazinas que se prepararon, mostraron una estabilidad baja frente a las condiciones ambientales; una indicación clara de lo anterior estuvo en el aumento progresivo de la intensidad de color, hasta alcanzar tonos café oscuro y en la aparición de nuevas manchas en las placas cromatográficas. A pesar de lo anterior, puede verse que los rendimientos de los productos, son similares a los descritos en la literatura.

Después de preparar el reactivo y los sustratos, se procedió a realizar las

reacciones de oxidación. El disolvente aromático seleccionado, para obtener los bifenilos (23) sustituidos solamente en uno de los anillos, fue el benceno. La reacción general fue la siguiente



Aunque se determinó experimentalmente que la cantidad necesaria de óxido de plata (II), para la conversión total de las fenilhidrazinas, era de tres equivalentes, se prefirió utilizar un gran exceso del reactivo, ya que de esta manera se reducía considerablemente el tiempo de la reacción; por lo tanto, en todos los ejemplos estudiados se trabajó con una relación molar entre la fenilhidrazina y el óxido de plata(II), de uno a diez. El tiempo de reacción se estableció experimentalmente, monitoreando periódicamente la mezcla de reacción por cromatografía en capa fina; los valores que se presentan en la Tabla 2, corresponden a los tiempos necesarios para la total desaparición de las materias primas.

Fenilhidrazina	Bifenilo	Tiempo (horas)	Rendimiento (%)
22a	23a	4	9.2
22b	23b	4.25	5.5
22c	23c	1.75	11.3
22d	23d	1.50	8.8

Tabla 2

Los rendimientos descritos en la tabla anterior, se determinaron con las cantidades de producto, aisladas después de realizar todos los procesos de purificación necesarios. En vista de que en tales procesos, frecuentemente el porcentaje de recuperación del material no es del 100 %, podemos suponer que el rendimiento real podría ser mayor. Además, algunos de los productos obtenidos presentaron una estabilidad relativamente baja frente a las condiciones ambientales y por lo tanto, durante cada proceso de purificación, parte del producto sufrió descomposición en mayor o menor grado.

El ejemplo más representativo de lo mencionado anteriormente, fue el caso 2-metil bifenilo (23a); a pesar de los cuidados con que se realizaron las separaciones cromatográficas, para purificarlo, siempre se le obtuvo contaminado con una pequeña cantidad de un subproducto que no pudo ser identificado. De acuerdo a los datos obtenidos al analizar por cromatografía de gases, una muestra del producto anterior, el contenido de contaminante era de 7.7 %. El 2-cloro bifenilo (23c) presentó un comportamiento bastante similar; en ambos casos, la polaridad del subproducto fue mayor que la del producto principal, como lo demuestran los valores de  $R_f$  medidos en cromatoplasmas de sílice después de ser desarrolladas en el mismo sistema. Los valores obtenidos en el caso del 2-metil bifenilo (23a) fueron 0.46 y 0.15 para producto

y subproducto, respectivamente, en tanto que los correspondientes para el caso del 2-cloro bifenilo (23c) fueron de 0.58 y 0.36. Aunque no se cuenta con las evidencias suficientes para hacer alguna propuesta estructural concreta del contaminante, es probable que los bifenilos se oxiden lentamente por el aire y la luz.

La identidad, tanto de las fenilhidrazinas como de los bifenilos obtenidos, quedó plenamente establecida por medio de sus constantes espectroscópicas (IR, RMP y EM), las cuales concordaron plenamente con las descritas<sup>34, 35</sup> en la literatura.

### **Evaluación del método desarrollado**

De los métodos usuales que existen para preparar bifenilos asimétricamente sustituidos, el de transferencia de fase de Gomberg-Bachmann emplea como solventes derivados monosustituidos de benceno, lo cual redundaría en la formación de mezclas de isómeros. Bajo esas condiciones, disminuye el valor sintético del método; no obstante, resulta práctico cuando se utiliza benceno como disolvente.

El método que emplea azidohidrazonas como sustrato, también tiene la desventaja de producir mezcla de compuestos, lo que lo hace menos específico y poco práctico.

El método que utiliza Pd como catalizador tiene la ventaja de realizarse a temperaturas bajas y producir buen rendimiento, en algunos casos, pero el costo del catalizador es alto y su recuperación difícil.

Teniendo como base los trabajos anteriores podemos evaluar el método experimental desarrollado destacando los siguientes puntos importantes:

1. Con este método únicamente se obtiene el compuesto bifenilo

asimétrico que deseamos sintetizar, siempre que el disolvente sea benceno.

2. El reactivo utilizado, óxido de plata(II), se prepara fácilmente y su recuperación es sencilla.
3. El rendimiento obtenido en todos los casos es bajo, pero si se optimizan las condiciones de purificación se podría mejorar. También podría pensarse en la protección de los bifenilos mediante la formación de algún derivado de mayor estabilidad, pero que al mismo tiempo, dicho derivado permita la recuperación fácil del bifenilo.
4. Este método representa una alternativa más en la síntesis de bifenilos asimétricamente sustituidos.

## VI.- CONCLUSIONES

Se considera que el nuevo método de oxidación aplicado a compuestos del tipo fenilhidrazinas es sencillo porque no requiere de muchos aditamentos para montar el sistema, además sus condiciones de reacción son suaves a una temperatura de  $72^{\circ}\text{C}$ .

Con respecto al tiempo de reacción resulta muy corto ya que hablamos de un máximo de 4:30 horas.

También las materias primas se consiguen fácilmente en el mercado a bajo costo.

Con respecto al  $\text{AgO}$ , este también se prepara en corto tiempo en forma sencilla y en condiciones suaves.

La plata recuperada después de las reacciones de oxidación se utilizó en la preparación de nitrato de plata a través de un método que resulta muy sencillo y rápido.

En general se considera que tanto los objetivos como la hipótesis de trabajo se cumplieron.

## VII.- BIBLIOGRAFÍA

1. Martínez A., *Oxidación de aldoximas aromáticas con óxido de plata (II)*, Tesis UNAM, México, D.F. (1980).
2. Ramírez J., *Oxidación de Cetoximas Aromáticas con óxido de plata (II)*, Tesis UNAM, México, D.F. (1983).
3. Tapia M. C., *Oxidación de fenilhidrazonas con óxido de plata(II)*, Tesis U.A.E.M., Cuernavaca Mor., (1986).
4. Hunsberger T. et al, *J. Org. Chem.*, **21**, 394 (1956).
5. Chikasawa Koshi et al, *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 57 (1980).
6. Chanal J.L. and Rieu J.P., *Arzneimittel-Forschung*, **38**, 1454 - (1988).
7. Zaheer, S.H. et. Al., *J. Indian Chem. Soc.*, **21**, 27 (1944).
8. Kirk-Othmer, *Enciclopedia de Tecnología Química*, Vol. 4 y 6; pág. 505, 865, Hispano Americana, México (1962).-
9. Adams Roger and Bachmann E.W. *Organic Reactions*, Vol. 11, pág. 230, John Wiley and Sons, Inc., New York (1949).
10. Neubauer Theodor, *Spurenelem-symp.*, 5th. edition, p 674 (1986).
11. Noller R. Carl. *Chemistry of Organic Compounds*, pág. 579, W. B. Saunders Philadelphia (1957).
12. Tius A. Marcus, *Tetrahedron Letters*, **22**, 3335 (1981).
13. Batler N. Richard and O'Shea D. Paul, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **5**, 1039 (1987).
14. Rosenberg E. David and Beadle R. James, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 4141 (1980).

15. March Jerry, *Advanced Organic Chemistry*, pág. 550, Mc.Graw-Hill, México (1968).
16. Kiyoshi Kikukawa and Kiyoshi Kono, *J. Org. Chem.*, **48**, 1333 (1983).
17. Bruché Luca and Garanti Luisa, *J. Heterocyclic Chem.*, **26**, 619 (1989).
18. Beadle R. James and Korzeniowski H. Stephen, *J. Org. Chem.*, **49**, 1594 (1984).
19. Nakajima Riichiro and Nosada Masajiki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **56**, - 1113 (1983).
20. Miyahara Makoto and Kamiya Shozo, *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 3466 (1982).
21. Chikasawa Koshi and Vyeta Masahico, *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 57 (1980).
22. Rahman T. M. and Nahar K.Syeda, *J. Organomet Chem.*, **329**, 133 - (1987).
23. Coleman G. H., *Organic Syntheses*, **1**, 442 (1947).
24. Hunsberger I. et al, *J. Org. Chem.*, **21**, 394 (1956).
25. Hammer N.R. and Kleinberg, *J. Inorganic Synthesis*, **4**, 12 (1953).
26. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, pág. C-337 # 8123, CRC Press, Inc. Cleveland, Ohio (84-85).
27. *Ibidem.* C-337 # 8125.
28. *Dictionary of Organic Compounds*, pág. 1189-1190, C-02060, Vol. 1, Chapman and Hall, New York (1982).
29. *Ibidem.* C-02061.
30. *Aldrich Catalog #29,219-2*, pág. 1216, Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee (1988).
31. *Ibidem.* # P3,660-6.
32. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, pág. C-177 # 3403, CRC Press, Inc. Cleveland, Ohio (84-85).
33. *Ibidem.* C-177 # 3404.

34. Silverstein and Bassler, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley and Sons, Inc., New York (1981).
35. Pretsch and Clerc, *Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York (1983).

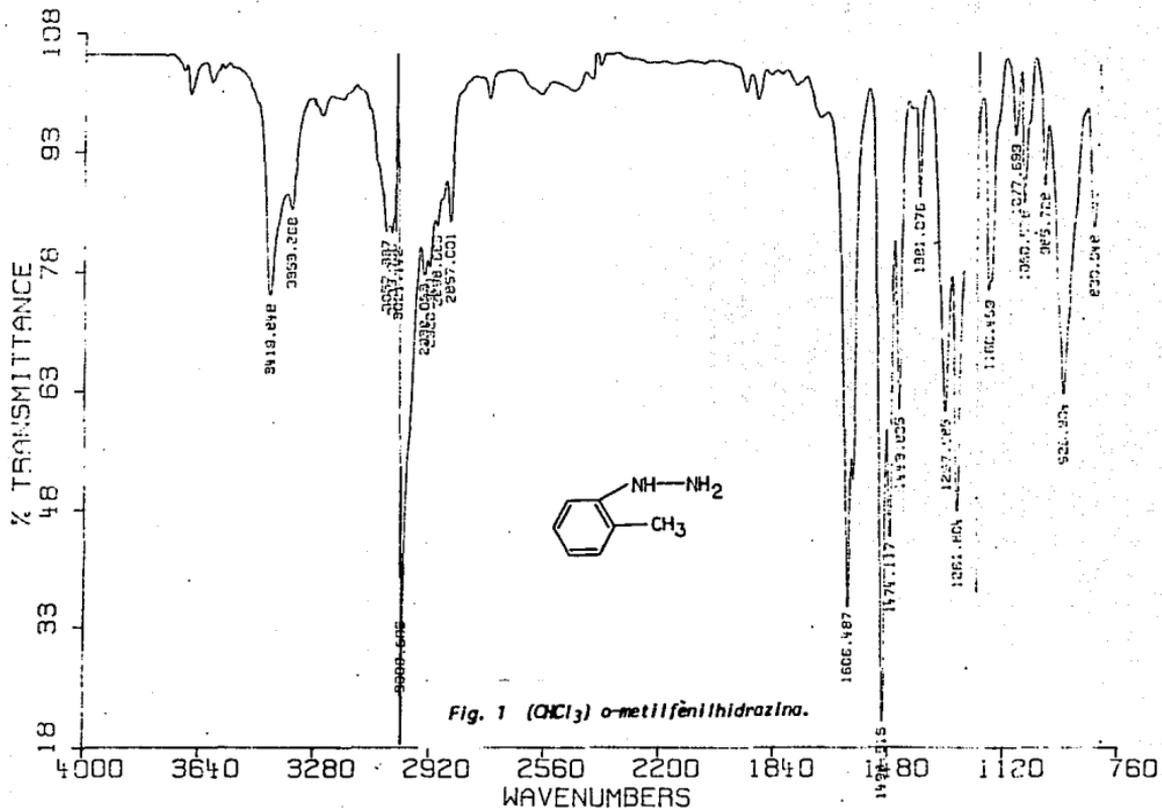


Fig. 1 (CHCl<sub>3</sub>) *o*-methylphenylhydrazine.

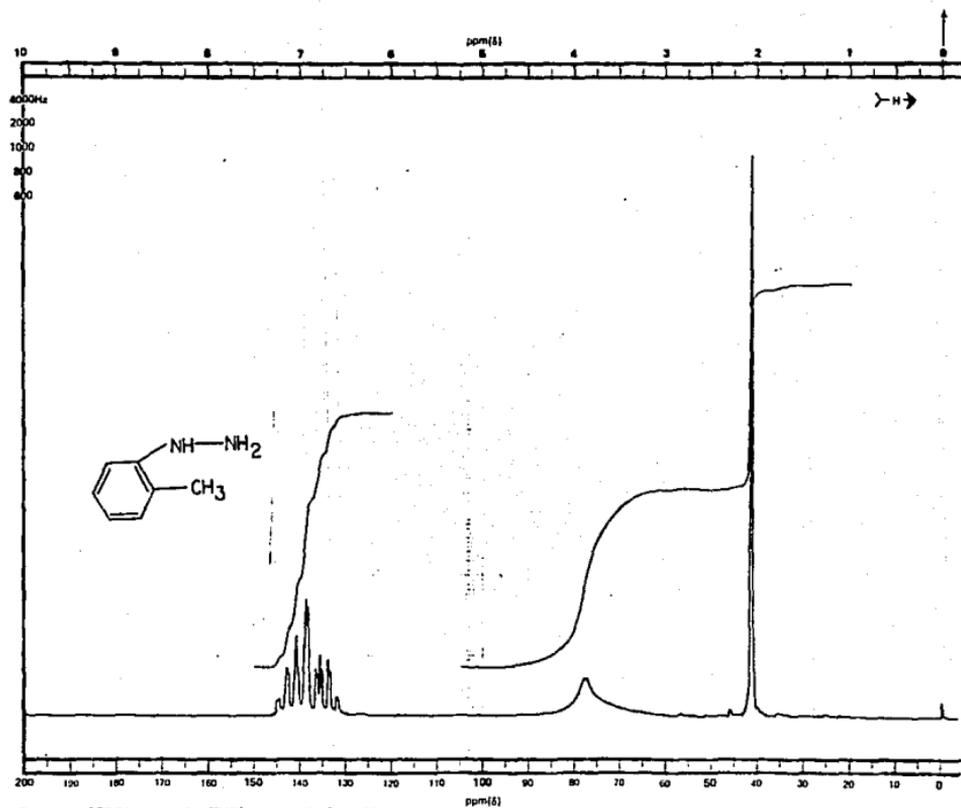


Fig. 2 ( $\text{CDCl}_3$ , ref. TMS) *o*-metilfenilhidrazina.

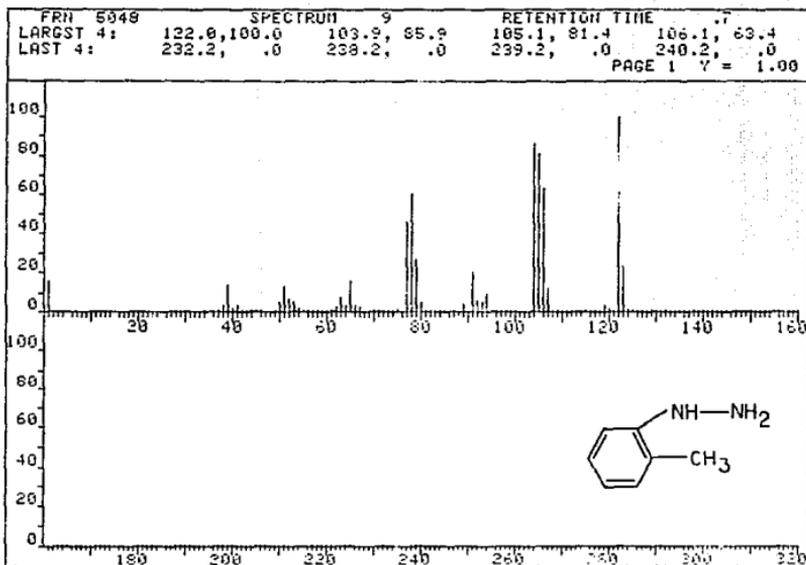
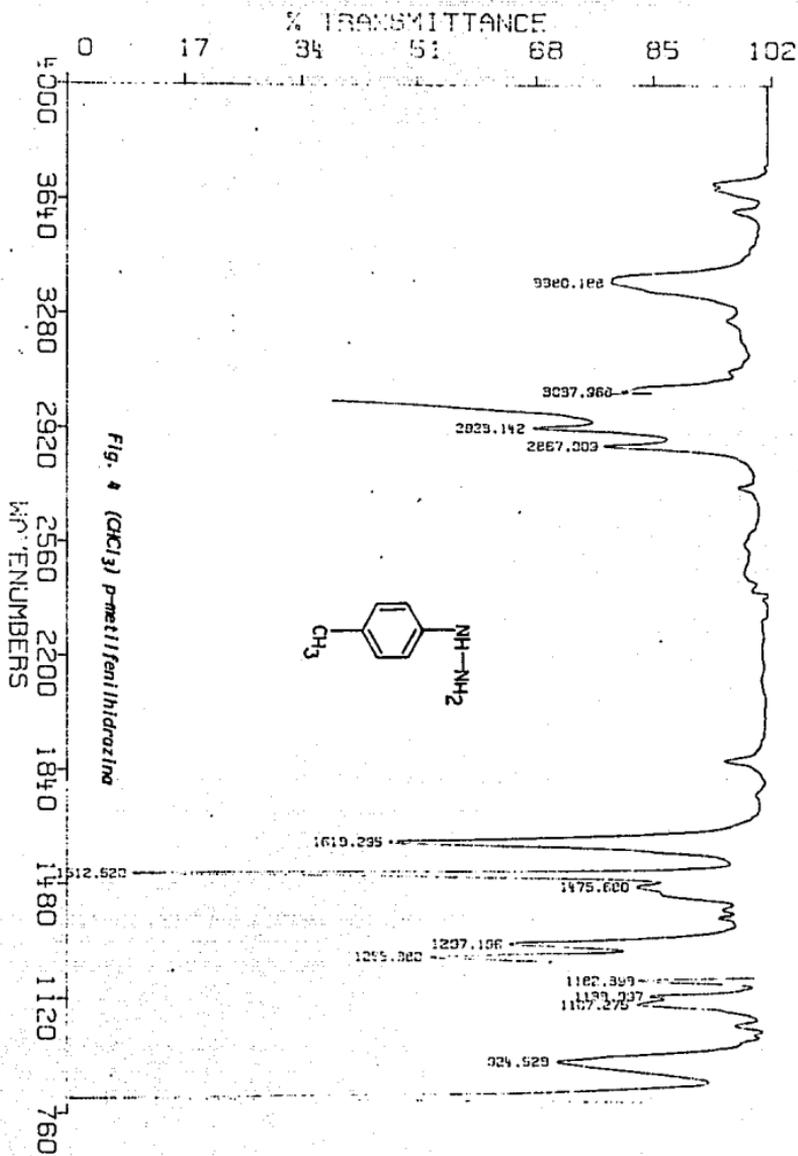


Fig. 3 o-metilfenilhidrazina



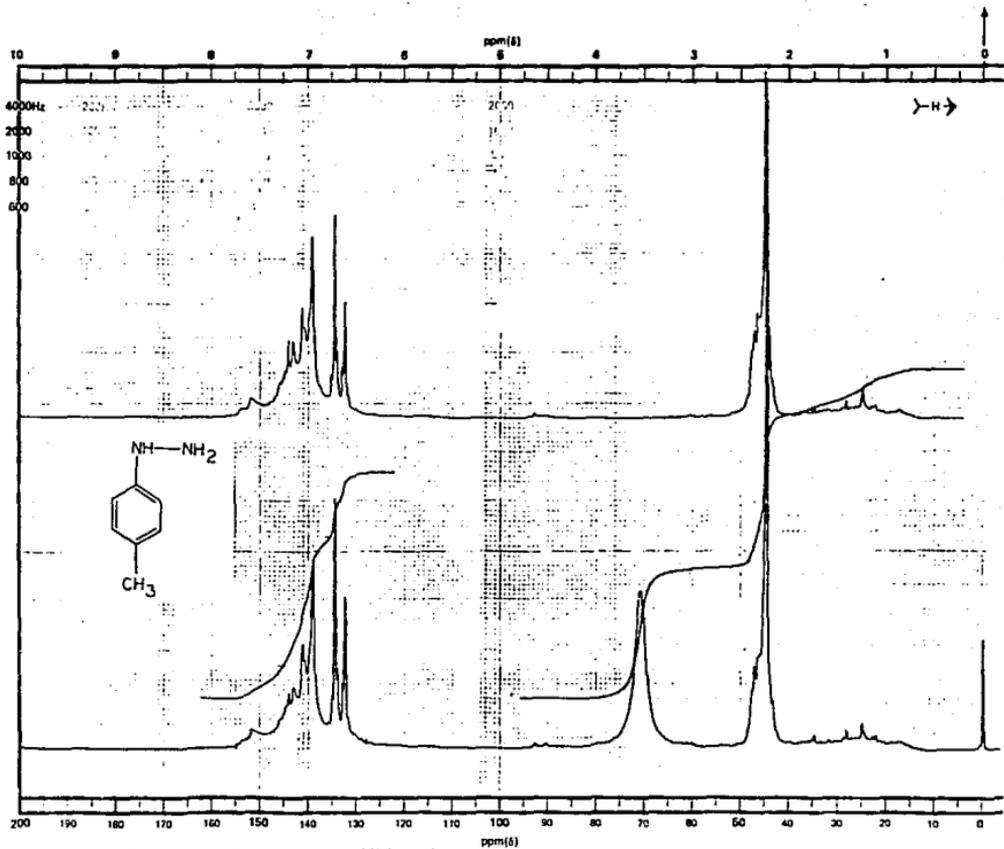
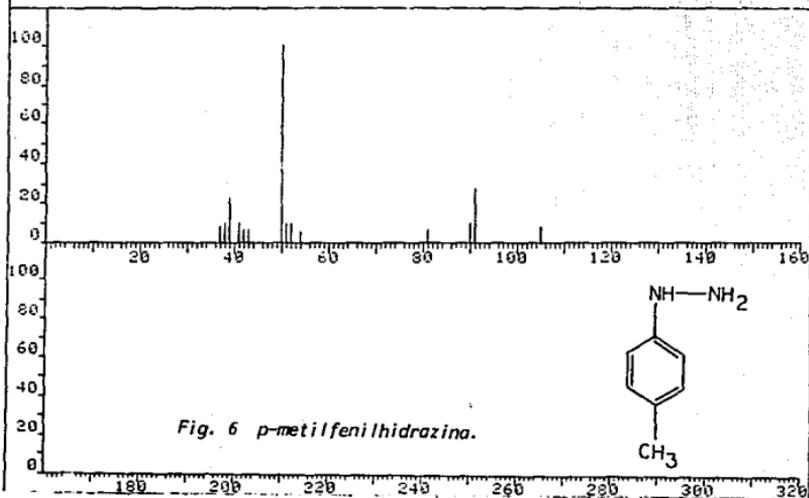


Fig. 5 ( $\text{CDCl}_3$ , ref. TMS) *p*-methylphenylhydrazina

FRN 5039	SPECTRUM 8	RETENTION TIME .6
LARGST 4: 50.1, 100.0	91.2, 27.4	39.1, 22.9
LAST 4: 81.5, 6.7	90.1, 10.1	91.2, 27.4
		52.1, 10.1
		105.1, 7.8
		PAGE 1 Y = 1.00



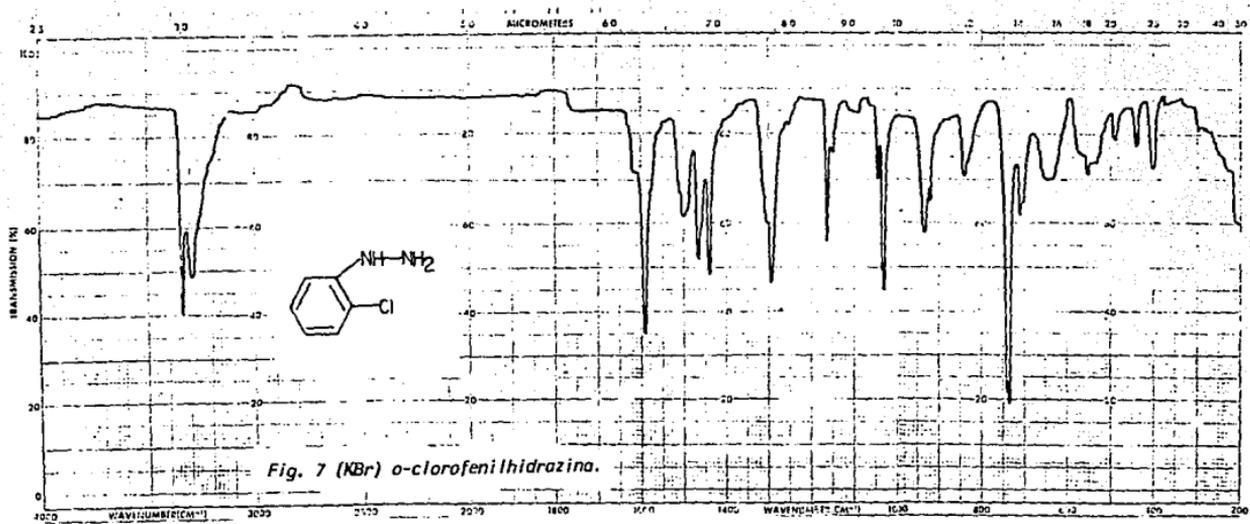


Fig. 7 (KBr) o-clorofenilhidrazina.

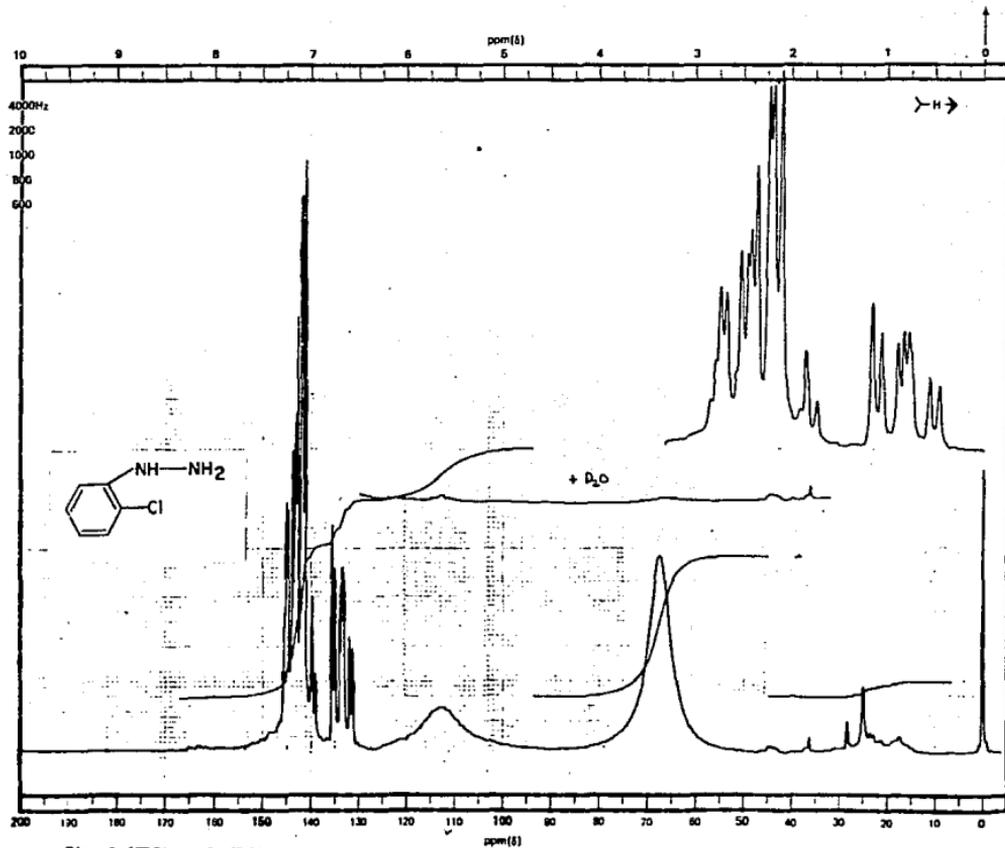


Fig. 8 ( $CDCl_3$ , ref. TMS)  $\alpha$ -chlorophenylhydrazina.

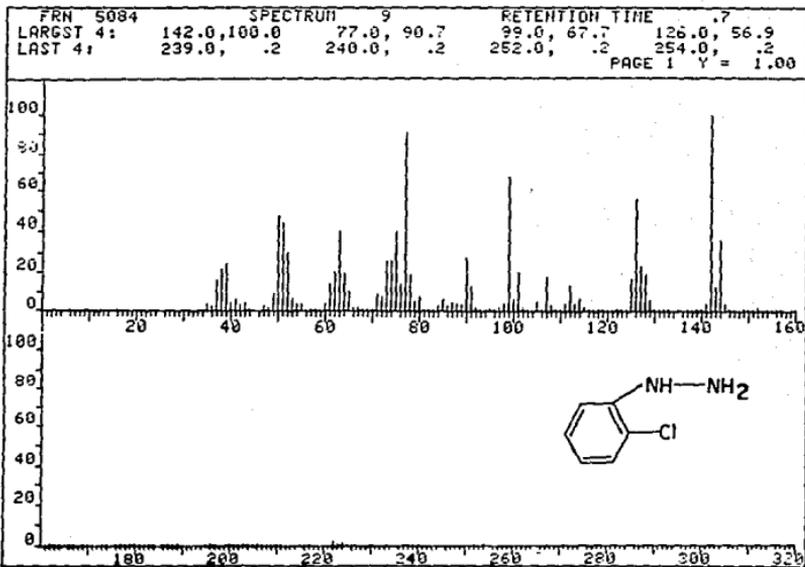


Fig. 9 *o*-chlorofenilhidrazina.

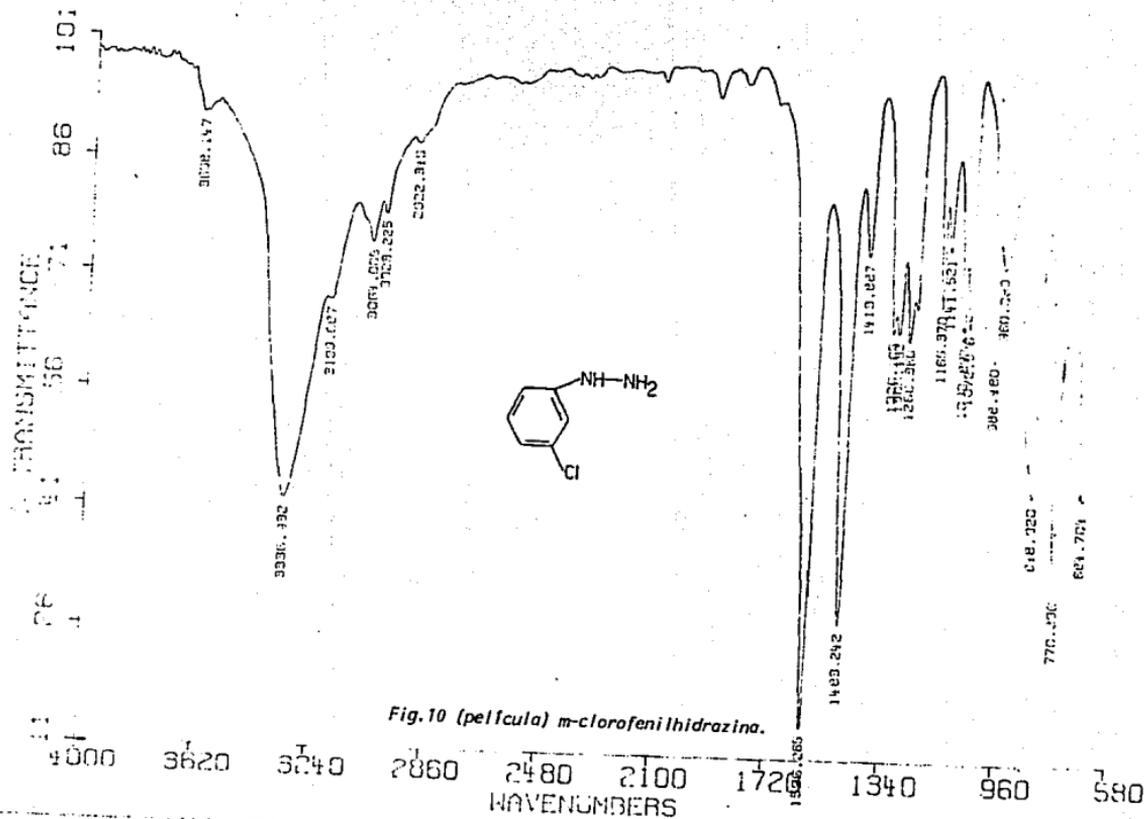


Fig.10 (pellicula) m-clorofenilhidrazina.

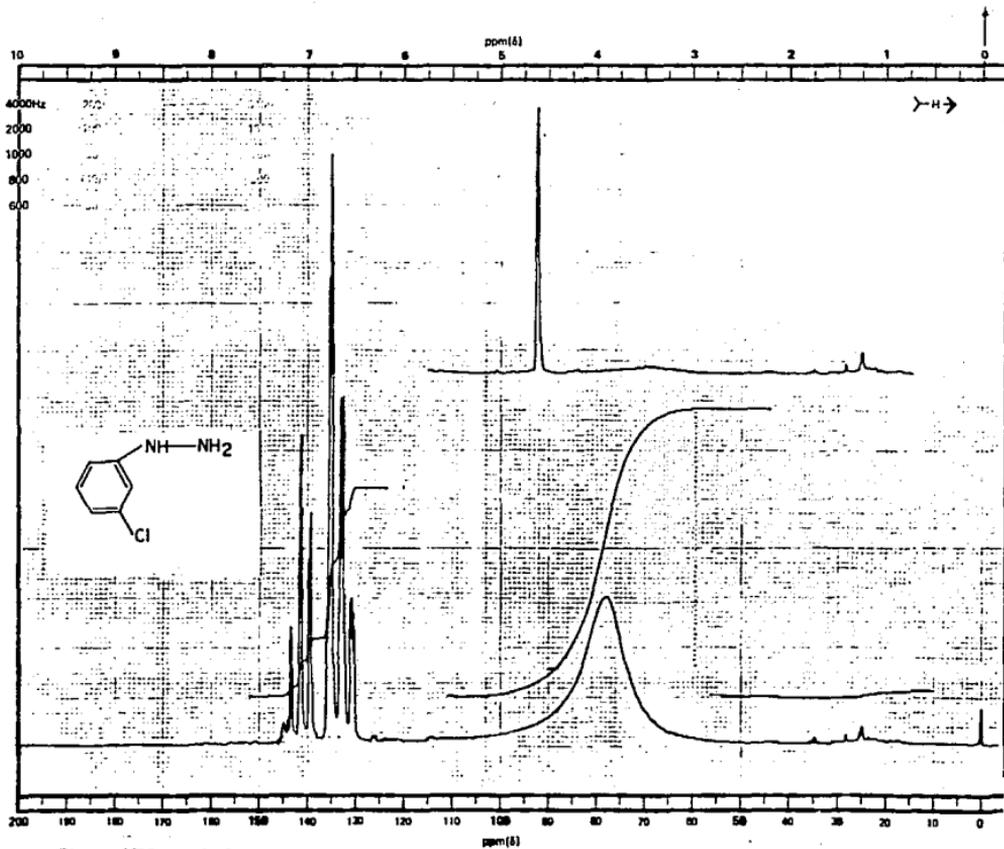
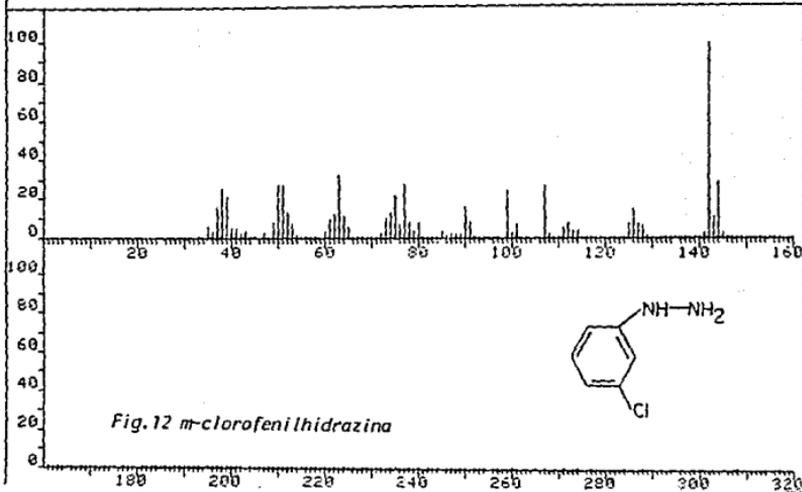
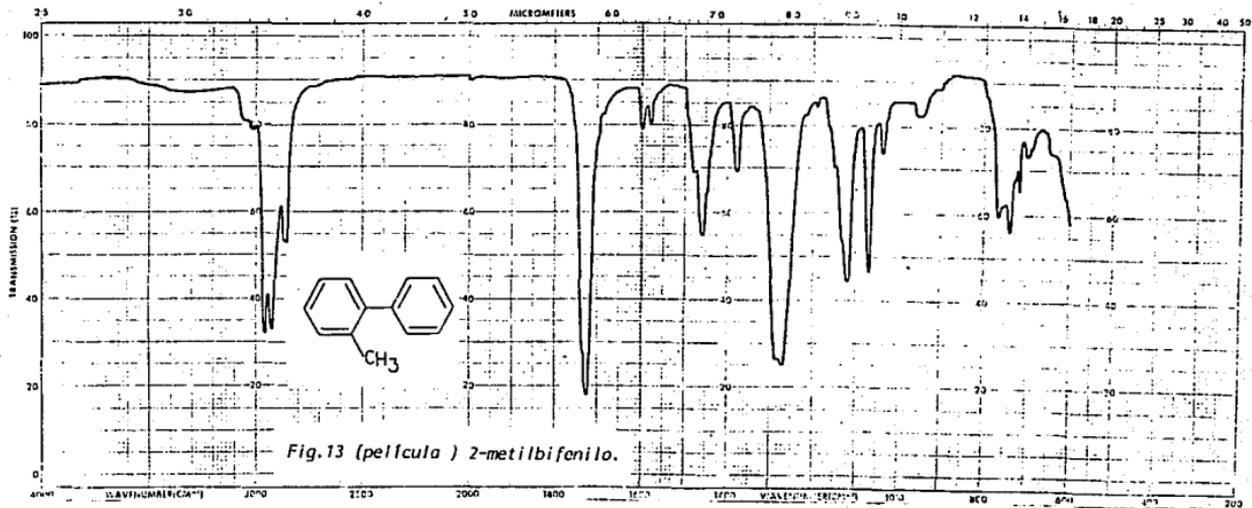


Fig. 11 ( $\text{CDCl}_3$ , ref. TMS) *m*-clorofenilhidrazina.

FRN 5030	SPECTRUM . 10	RETENTION TIME . 8
LARGST 4: 142.0, 100.0	63.0, 32.1	50.1, 27.9
LAST 4: 300.6, .1	308.5, .0	330.8, .1
PAGE 1 Y = 1.08		





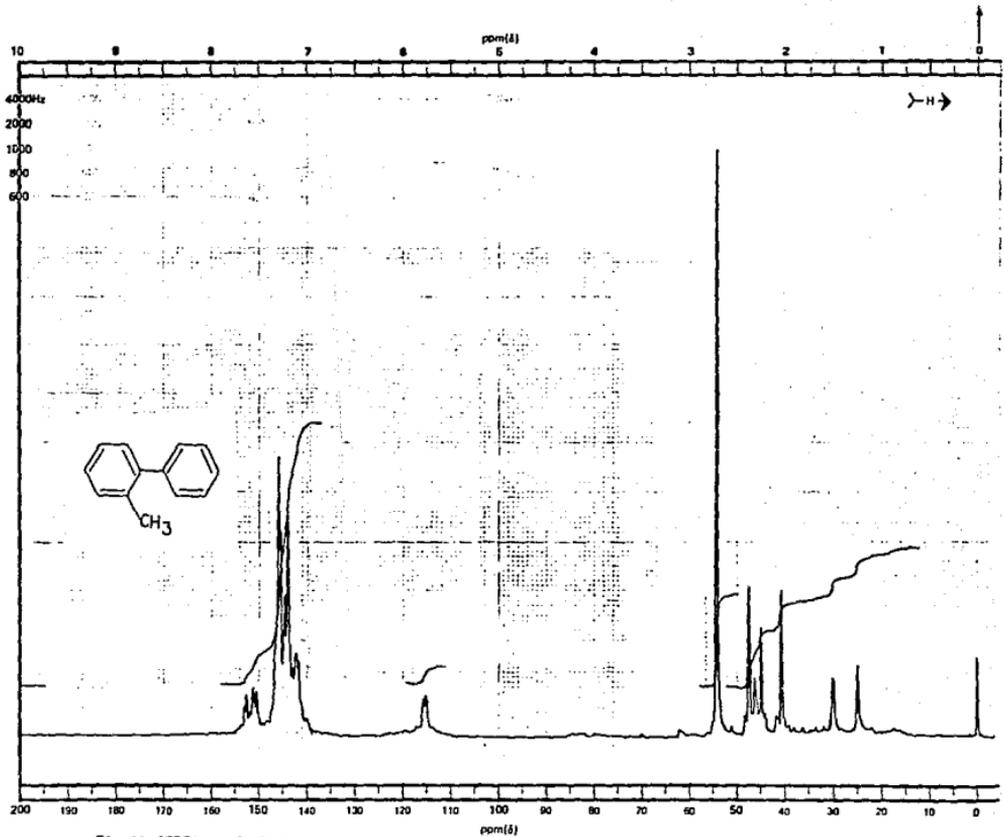
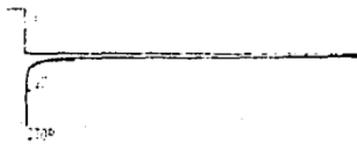


Fig. 14 (CDCl<sub>3</sub>, ref. TMS) 2-metilbifenilo.



RUN # 197  
 WORKFILE ID: C  
 WORKFILE NAME:  
 NO RUN PEAKS STORED

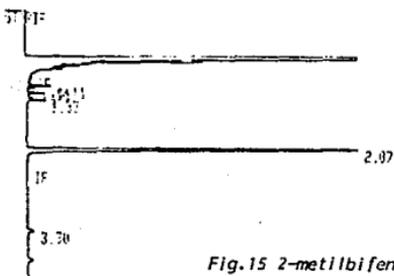
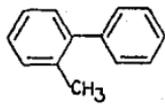
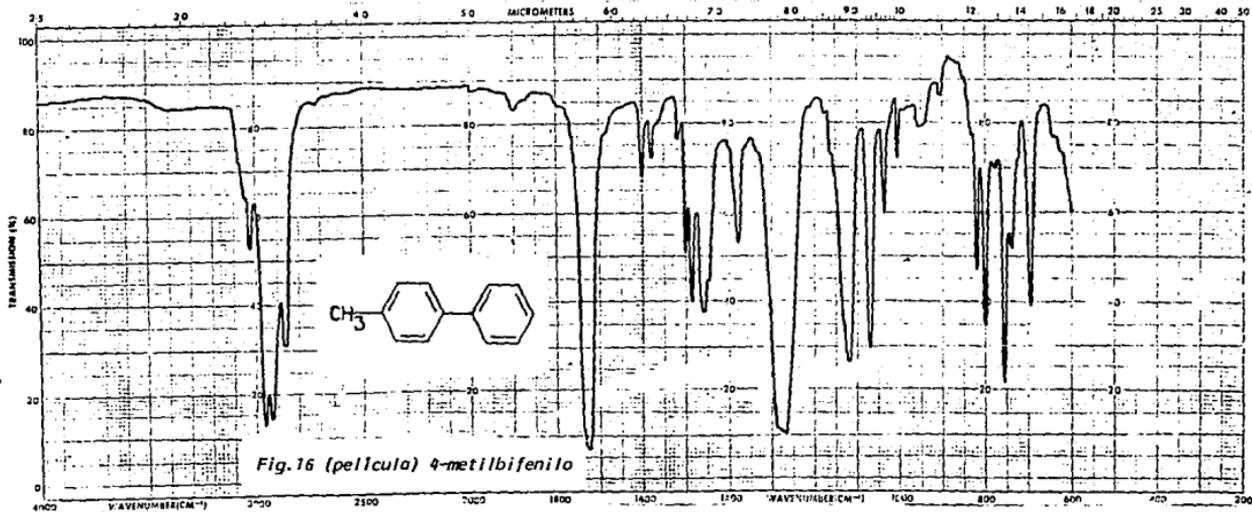


Fig.15 2-metilbifenilo.

RUN # 198  
 WORKFILE ID: C  
 WORKFILE NAME:

AREA%	RT	AREA	TYPE	HR/HT	AREA%
1.11	1.11	394	PV	0.012	1.991
1.14	1.14	111	VP	0.012	0.561
1.22	1.22	360	FP	0.015	1.819
1.33	1.33	316	BB	0.013	1.748
2.07	2.07	18261	FB	0.023	92.279
3.30	3.30	317	SB	0.036	1.602

TOTAL AREA= 19734  
 MUL FACTOR= 1.000E+00



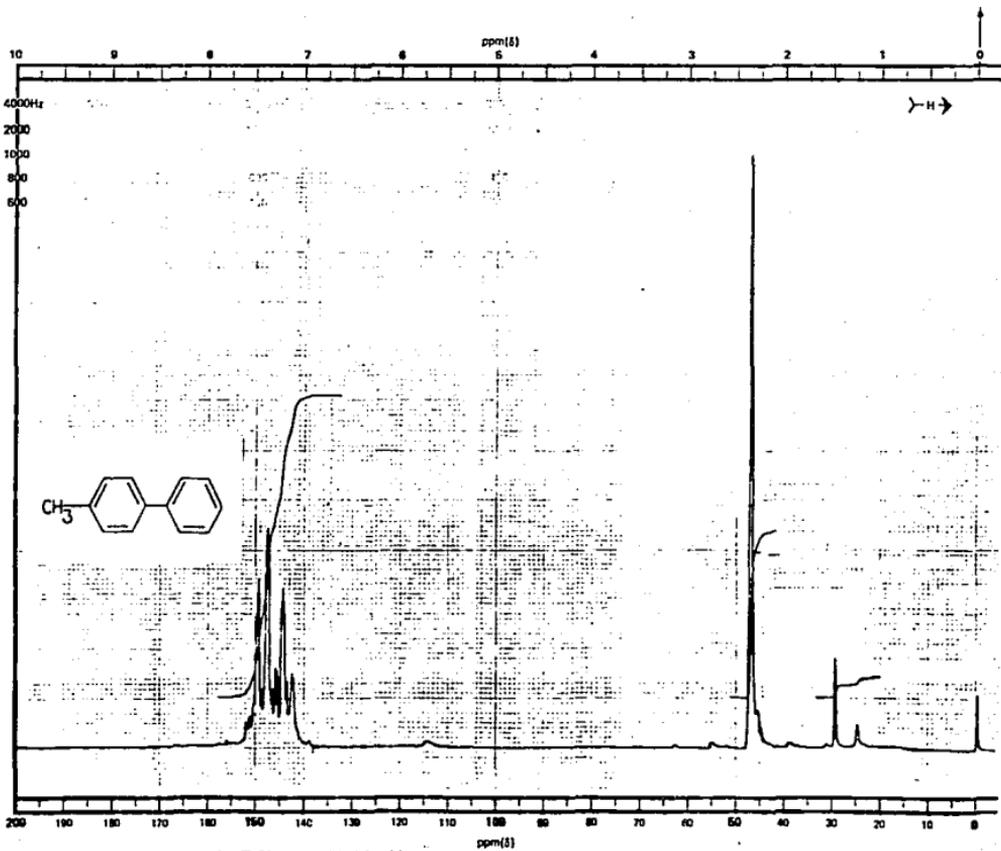
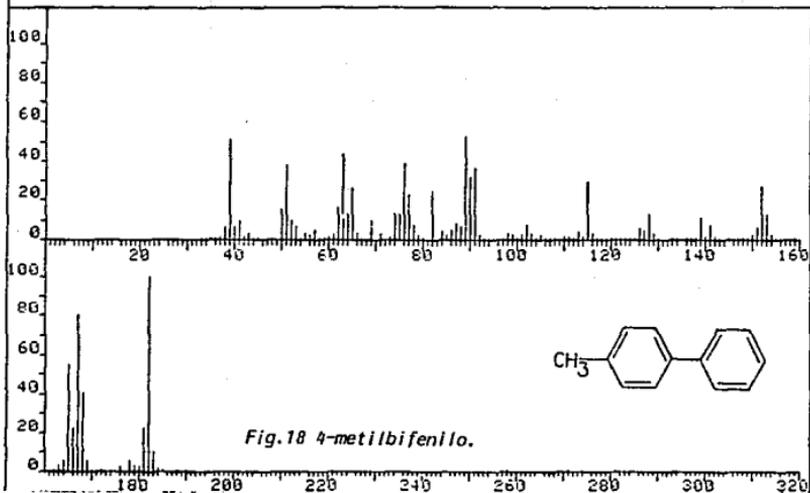
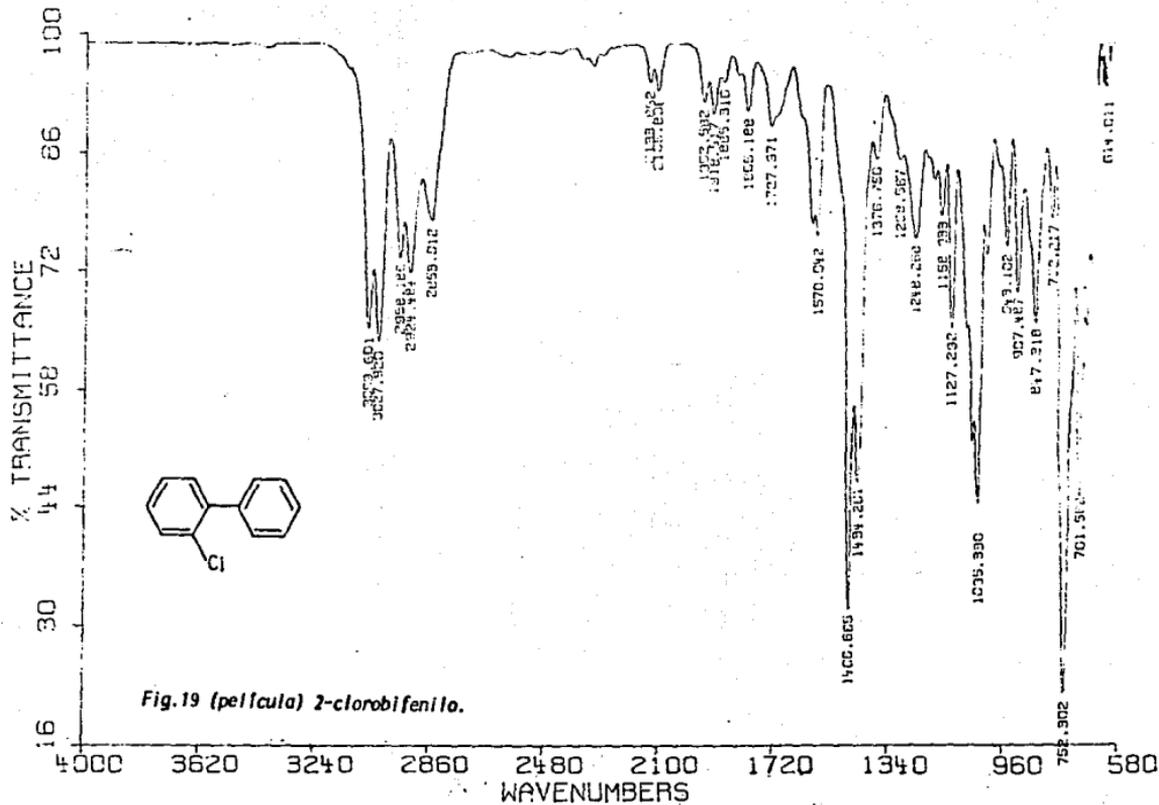


Fig.17 (CDCl<sub>3</sub>, ref. TMS) 4-metilbifenilo.

FRN 5097	SPECTRUM 5		RETENTION TIME .4	
LARGST 4:	182.1, 100.0	167.1, 80.5	165.0, 55.7	89.1, 52.8
LAST 4:	258.2, .3	271.1, .2	274.6, .2	281.2, .2
			PAGE 1 Y = 1.00	





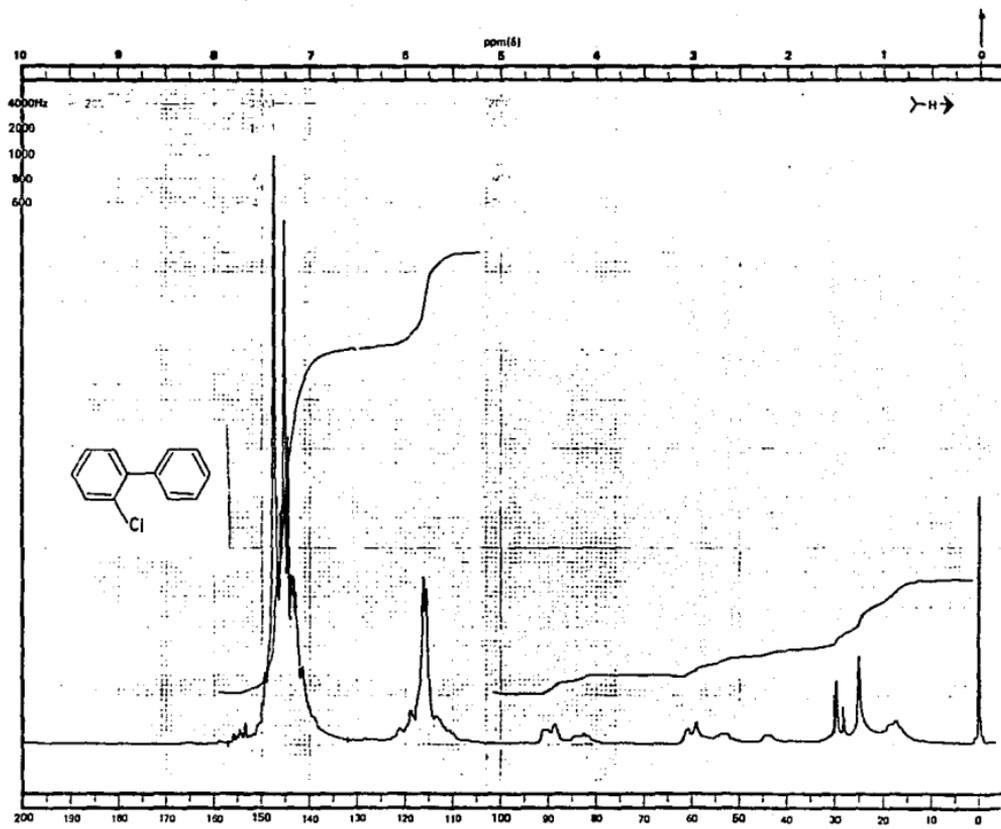


Fig.20 ( $CDCl_3$ ref. TMS) 2-clorobifenilo

FRN 5086	SPECTRUM 35	RETENTION TIME 2.4
LARGST 4: 152.0, 100.0	153.0, 95.8	189.1, 55.7 190.8, 53.4
LAST 4: 379.9, .4	409.7, .1	412.0, .1 443.8, .1
PAGE 1 Y = 1.00		

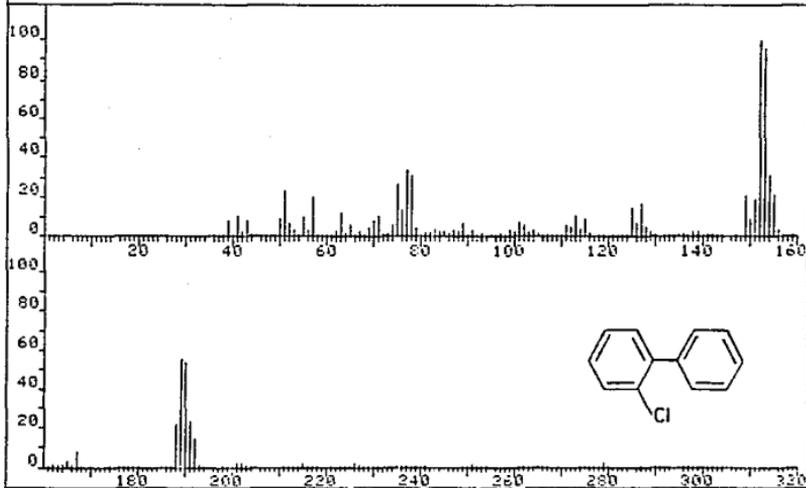
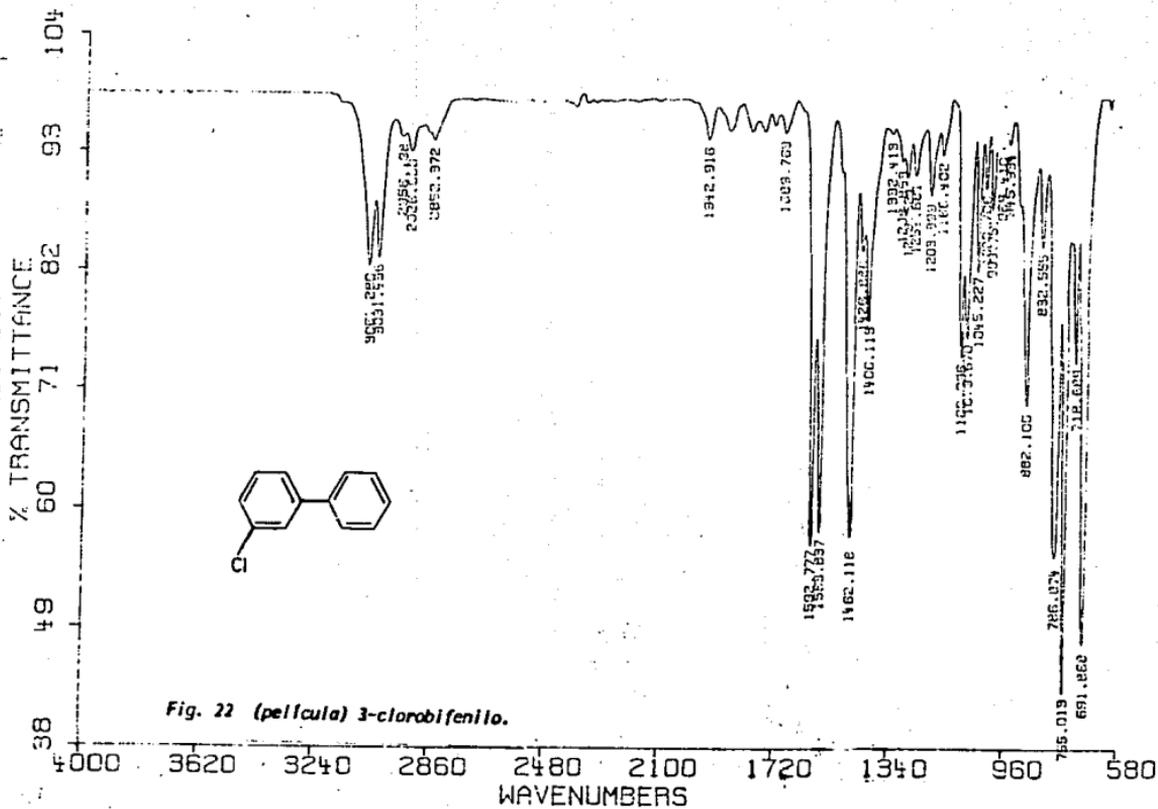


Fig. 21 2-chlorobifenilo



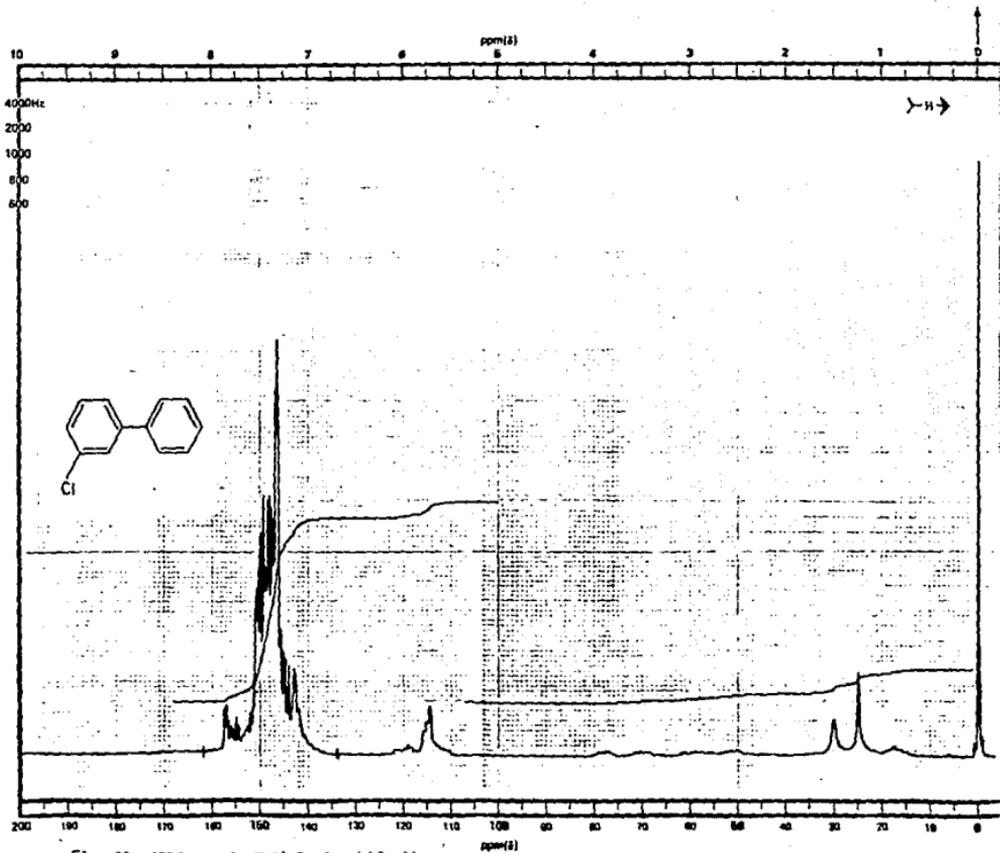


Fig. 23 ( $\text{CDCl}_3$ , ref. TMS) 3-clorobifenilo.

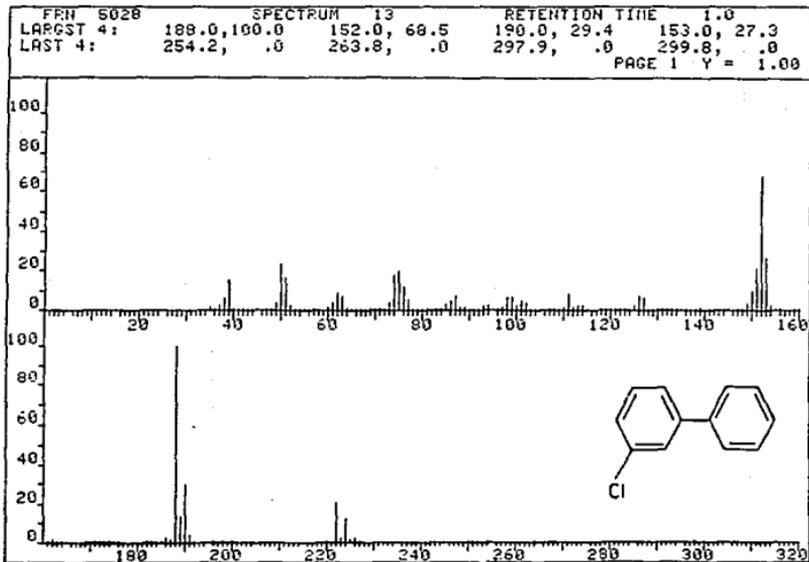


Fig. 24 3-clorobifenilo.