

Electrochemical chlorination of phenylnonane

Lenys Fernández, Olga P. Márquez, Jairo Márquez y William Velásquez

*Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida 5101, Venezuela.
Fax 401286. Telf. 401391, E-mail: jamar@ciens.ula.ve*

Abstract

By using phase transference catalysis, anodic chlorination of phenylnonane in a two immiscible liquids (dichloromethane-water) with tetrabutylammonium as the transference agent; p-chlorononylbenzene was obtained as the main product with an organic yield of 47%, which means an improvement compared with 24% obtained when using a single solvent. Formation of p-chlorononylbenzene depends upon the nature and concentration of the transference agent, pH, temperature, and oxidation potential. The best conditions were reached using 0.3M Bu₄NHSO₄, at a pH ranging within 4 and 6, at 35°C and 1.70 V vs Ag/Ag⁺. Our results suggest that at those potentials below the oxidation peak of the aromatic, the formation of the chlorinated species is due to a chemical reaction between the electrochemically generated chlorinating species and the neutral molecule of phenylnonane. On the other hand, at those potentials above the oxidation peak, the reaction occurs between the chlorinating species and a cationic species generated by oxidation of phenylnonane. To confirm our results, experiments were run in acetonitrile-water, showing that at low potentials (~1.40 V vs Ag/Ag⁺), 20% of p-chlorononylbenzene is formed by direct reaction between the chlorinating species and the phenylnonane while at higher potentials, 27% of p-chlorononylbenzene and 34% of nonylacetamide is produced by reaction of the chlorinating species and the electrolytic medium with the organic cationic intermediate species.

Key words: Hydrocarbons fictionalization, anodic oxidation, electrochemical chlorination, phenylnonane.

Cloración electroquímica del fenilnonano

Resumen

Usando la técnica de catálisis de transferencia entre fases, se reporta la cloración anódica del fenilnonano en un sistema de dos líquidos inmiscibles (diclorometano-agua) utilizando iones de tetrabutylamonio como agente de transferencia entre fases del ion cloruro. Se obtuvo como producto principal el p-clorononilbenceno, con un rendimiento (47%) mayor al obtenido de las electrólisis en un medio orgánico sencillo (24%). La formación de este producto es dependiente del tipo y concentración del agente de transferencia, pH, temperatura y potencial de oxidación. Los valores óptimos obtenidos fueron: Bu₄NHSO₄ (0.3 M), pH: 4 - 6, t = 35°C, E = 1.70 V vs Ag/Ag⁺. De acuerdo a nuestros resultados, a potenciales de oxidación menores que el del aromático, la formación del producto clorado se debe a la reacción química de la especie clorante generada electroquímicamente y el fenilnonano en solución mientras que a potenciales mayores, la reacción ocurre entre la especie clorante y una especie catiónica proveniente de la electrooxidación del fenilnonano. Experimentos realizados en un medio acetonitrilo-agua confirman estas propuestas de reacción; en este caso a bajos potenciales (1.40 V) se forma el p-clorononilbenceno (20%) por reacción de especies clorante-fenilnonano, mientras que a potenciales mayores se obtienen p-clorononilbenceno

(27%) y nonilacetanilida (34%) por reacción de la especie clorante y el medio electrolítico con la especie catiónica intermediaria orgánica.

Palabras claves: Funcionalización de hidrocarburos, cloración electroquímica, oxidación anódica, fenilnonano.

Introducción

En 1974 Ebersson [1], propuso un nuevo procedimiento para realizar sustituciones anódicas vía electroquímica, el cual involucra la electrólisis de sustancias orgánicas utilizando dos solventes inmiscibles en presencia de un agente de transferencia de fases. En este tipo de electrólisis en dos fases la reacción anódica (oxidación del hidrocarburo aromático) ocurre en el solvente orgánico y el nucleófilo es suministrado por transferencia de un par iónico de la fase acuosa a la fase orgánica (Figura 1) [2].

En los años ochenta Forsyth y Pletcher [3], examinaron la cloración anódica de varios naftalenos sustituidos en un sistema de diclorometano/agua reportando, que no son posibles mecanismos de reacción con formación de radicales cationes debido al bajo potencial de oxidación del ion cloruro, ellos obtienen, derivados monoclorados con rendimientos entre 40-90%; la eficiencia y selectividad de la reacción depende de la naturaleza y posición del sustituyente en el anillo y del potencial de oxidación del naftaleno.

Trabajos realizados posteriormente [4-6], sugieren que cuando en la fase orgánica está presente algún ácido de Lewis es posible incrementar este rendimiento, pero la selectividad se pierde debido a la transferencia de un par iónico tipo $(C_4H_9)_4N^+)_2ZnCl_4^{2+}$, el cual aumenta la complejación de la molécula orgánica con el cloro. La dificultad que ha presentado este tipo de electrólisis, ha sido el poder diseñar experimentos con los cuales se pueda obtener información crítica del mecanismo de reacción, por lo que se ha asumido convenientemente que la reacción anódica ocurre en la fase orgánica [7], hemos realizado estudios voltamétricos en la fase orgánica con la finalidad de obtener alguna información mecanística relevante. En este trabajo, se reportan los estudios de la extrapolación de esta técnica a la cloración anódica del fenilnonano; el procedimiento general para la reacción de sustitución involucra la electrólisis en una mezcla agua/solvente orgánico bajo agitación constante durante el tiempo que dura la electrólisis; donde se tiene una solución de fenilnonano en diclorometano mezclado con una so-

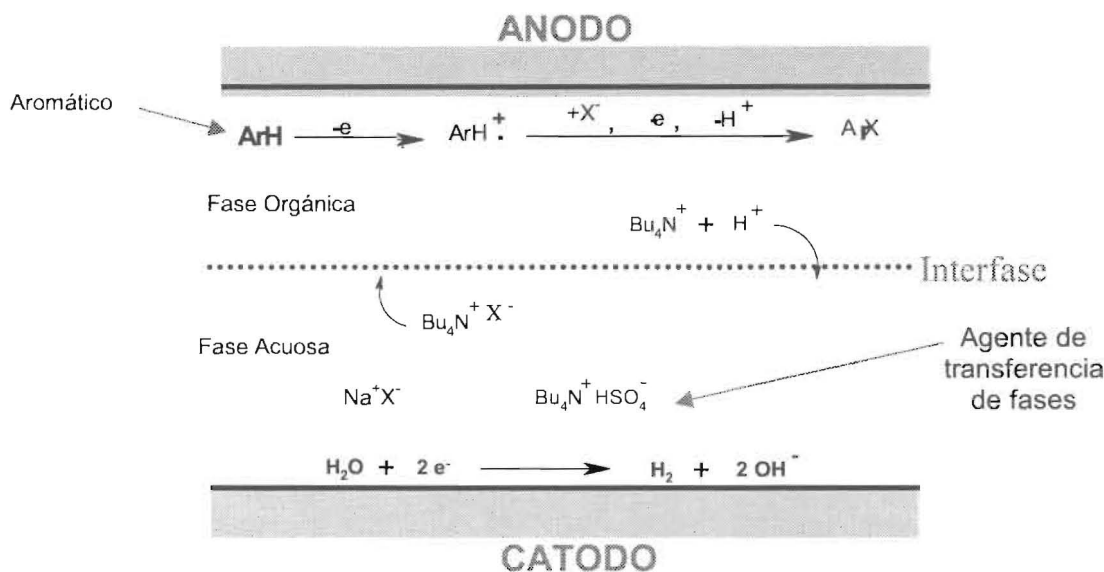


Figura 1. Representación esquemática de sustitución nucleofílica por electrólisis utilizando catálisis de transferencia de fases.

lución acuosa de cloruro de sodio y como agente de transferencia una sal de tetrabutilamonio.

Experimental

Los experimentos voltamétricos se realizaron en una celda de un compartimiento y tres electrodos (electrodo de trabajo: un alambre de platino de área efectiva 0.3 cm^2 ; contraelectrodo: alambre de platino, electrodo de referencia: Ag/Ag^+), en un medio orgánico constituido por un volumen de cloruro de metileno (CH_2Cl_2) y un volumen igual de una solución acuosa que contiene cloruro de sodio (NaCl) y una sal de tetrabutilamonio (Bu_4N^+).

Se realizaron electrólisis potencioestáticas ($22^\circ\text{C} - 35^\circ\text{C}$) entre potenciales de 1.20 V y 1.80 V, utilizando una celda herméticamente cerrada de un compartimiento y tres electrodos, (electrodo de trabajo: una placa de platino de 3.22 cm^2 en área geométrica). El sistema se mantuvo en permanente agitación durante el transcurso de la electrólisis.

Después de finalizar las electrólisis, las dos fases se separan, la fase acuosa se enjuagó con CH_2Cl_2 . Todas las porciones orgánicas se combinan, evaporando luego el solvente en un rotavapor, el resultado es un extracto aceitoso con cristales blancos correspondientes al electrolito soporte; este extracto se trata con agua y éter para separar el electrolito, se desecha la parte acuosa que contiene la sal y la solución con éter se seca

con cloruro de calcio (CaCl_2), se diluye a 10 mL en tolueno para su posterior análisis por infrarrojo.

Para los análisis de Infrarrojo se utilizó un espectrofotómetro marca Perkin Elmer 2000 FTIR. La Figura 2a muestra espectros FTIR de una muestra patrón de p-clorononil-benceno, a diferentes concentraciones. De allí se construyó una curva de calibración (Figura 2b) por comparación de la intensidad de las bandas de absorción a 1092 cm^{-1} y 807 cm^{-1} (correspondiente al cloro unido al anillo y posición "para" respectivamente). Se escogen estas bandas porque no coinciden con ninguna otra, de posibles componentes en la mezcla de electrólisis, lo cual permitió que por esta técnica se determinara la concentración de cada componente. Para las medidas de absorbancia se utilizó una celda de 0.2 mm con ventana de KBr.

Resultados y Discusión

En la Figura 3 se comparan los voltagramas de una solución de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ (fase orgánica que se separa después de mantener en agitación por 1 hora 20mL de CH_2Cl_2 con 20 mL de $\text{H}_2\text{O}/\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$ 0.1M/ NaCl 0.1M) en ausencia y en presencia de fenilnonano. En ausencia del fenilnonano (Figura 3a) el voltagrama muestra un pico de oxidación a 1.32V y uno de reducción a 0.60V, los cuales se han asociado a la reacción [8]:

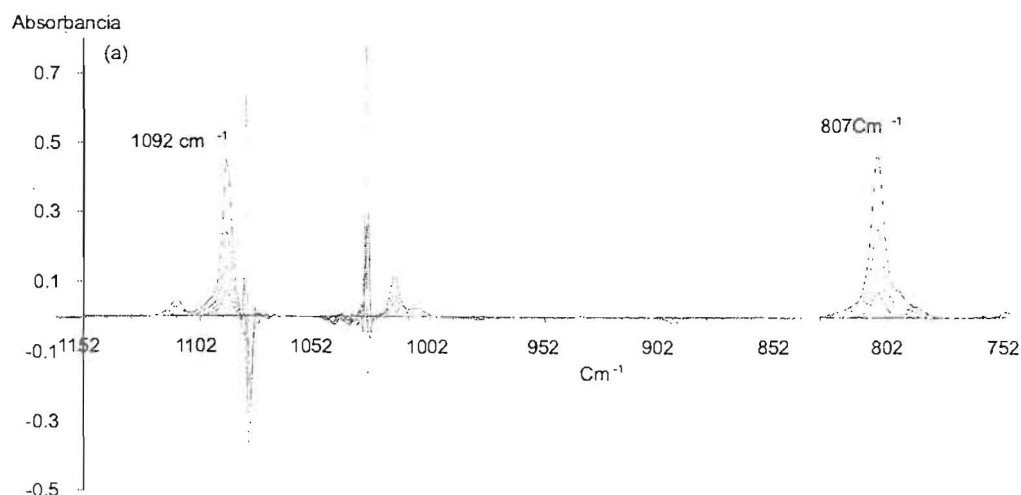


Figura 2a. Curva de calibración para una muestra patrón de p-clorononilbenceno.

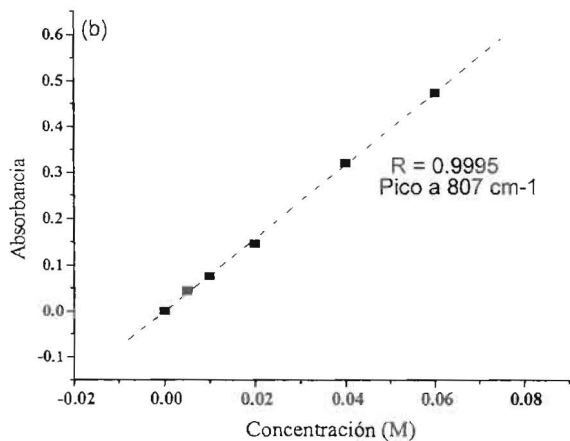
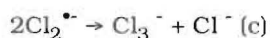
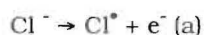
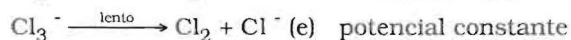
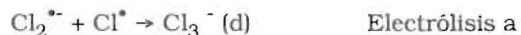


Figura 2b. Gráfica de Concentración vs Absorbancia (señal a 807cm⁻¹ del espectro IR de la Figura 2a).

La diferencia en intensidad de corriente y potencial en estos picos indica que en estas condiciones la oxidación del ion cloruro no es un proceso rápido y simple de transferencia electrónica sino que podrían estar involucrados una serie de pasos lentos previos a la producción de Cl₂, las gráficas de diagnósticos para el pico a 1.32 V sugieren reacciones químicas acopladas al paso electroquímico (Figura 4), es recomendable sin embargo, confirmar esta aseveración usando otro método [9]. De acuerdo a la literatura [10] podríamos entonces sugerir la siguiente serie de reacciones:



Ó:



Cuando se añade fenilnonano al medio electrolítico (Figura 3b), aparece una onda de oxidación nueva a 1.74V asociada a la oxidación del fenilnonano y una onda de reducción a 0.74 V debido a la reducción de alguna especie formada en el barrido de oxidación, estas dos ondas igualmente aparecen cuando se realizó el voltagrama del fenilnonano en CH₂Cl₂/Bu₄NHSO₄ en ausencia de NaCl (Figura 3d), siendo la onda de oxida-

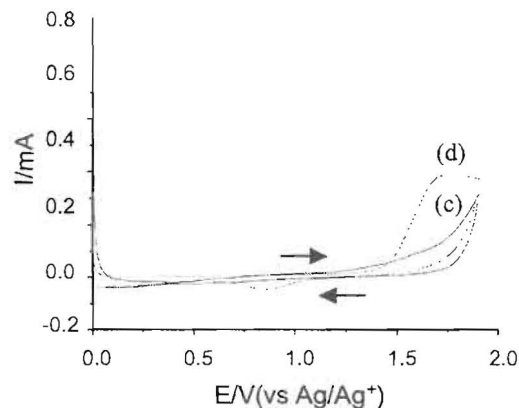
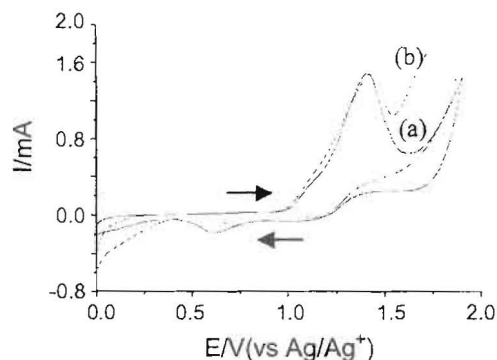


Figura 3. Voltametría cíclica a 10mV/s: a) CH₂Cl₂/Bu₄N⁺Cl⁻, b) CH₂Cl₂/Bu₄N⁺Cl⁻/fenilnonano (0.01), c) CH₂Cl₂/Bu₄NHSO₄, d) CH₂Cl₂/Bu₄NHSO₄/fenilnonano (0.01).

ción en esta última curva de mucho menor intensidad que en la curva b, lo que indica un mayor grado de oxidación del fenilnonano en CH₂Cl₂/Bu₄N⁺Cl⁻.

Si se comparan las zonas de reducción de las curvas a y b (Figura 3), vemos que la onda de reducción a 0.6 V presente inicialmente en la curva a, tiende a desaparecer cuando se tiene fenilnonano en el medio electrolítico, lo cual parece indicar que a esa escala de tiempo voltamétrico ($\nu = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) la especie producida en la oxidación del cloruro reacciona con el fenilnonano. En experimentos voltamétricos donde se restringe el límite de potencial a 1.50 V, el pico de reducción a 0.60 V no se altera; lo que hace pensar aun más que el responsable de la desaparición de este pico

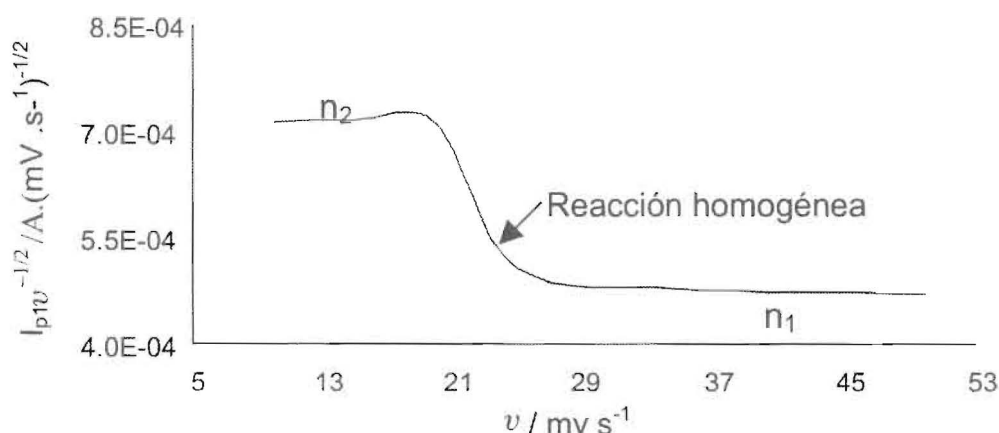


Figura 4. Gráfica de diagnóstico para el pico a 1.32V del voltagrama "a" de la Figura 3.

es una especie que se genera en la oxidación del fenilnonano.

Análisis del producto de las electrólisis realizadas en la fase orgánica ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$)

La Figura 5a muestra el espectro infrarrojo del producto obtenido en la oxidación del fenilnonano en este sistema. Bandas características de cloro unido a un anillo aromático (1092 cm^{-1}) en posición "para" con respecto a la cadena alifática (807 cm^{-1}) destacaron como señales fundamentales en la identificación del p-cloroonilbenceno como producto mayoritario. Estos resultados fueron sustentados por el espectro de masas obtenido para la misma muestra (Figura 5b).

Los resultados muestran un ligero aumento en el rendimiento del p-cloroonilbenceno cuando aumenta el potencial de oxidación y la concentración de NaCl (Tabla 1).

De acuerdo a la literatura [11] cuando en el medio de reacción se tienen dos especies que sufren oxidación (fenilnonano y cloruro en nuestro caso), y las electrólisis se realizan al potencial de oxidación del compuesto aromático (1.70 V), un aumento en la concentración del ion cloruro (especie con menor potencial de oxidación), origina que el flujo de esta especie a la superficie del electrodo contrarreste la salida de la especie catiónica del hidrocarburo de la superficie electródica, por lo que la oxidación del ion cloruro será controlada por transporte de masa. Si la especie catiónica del fenilnonano es bastante estable, el

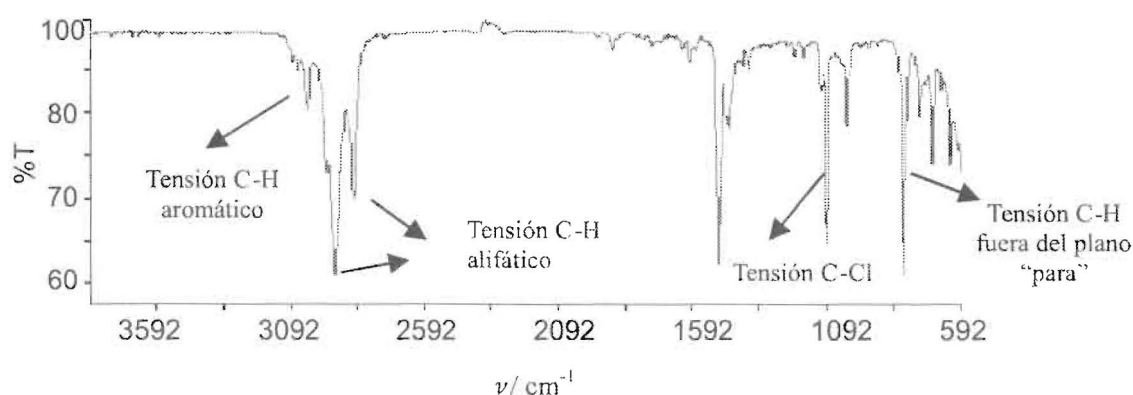


Figura 5a. Espectro infrarrojo del (p-cloroonilbenceno), producto de electrólisis del fenilnonano sobre platino, en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ a 22°C .

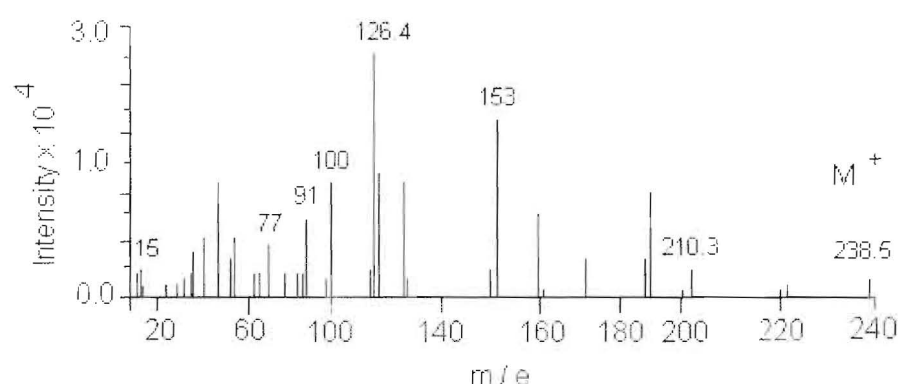


Figura 5b. Espectro de masas del p-cloronitrobenzeno, producto de electrólisis del fenilnonano sobre platino, en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ a 22°C .

Tabla 1
Rendimiento orgánico y rendimiento en corriente obtenido en las electrólisis del fenilnonano sobre platino, en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{N}^+$

E (V)	$C_{\text{fenilnonano}}$ (M)	C_{NaCl} (M)	% orgánico p-cloronitrobenzeno	Rendimiento en corriente (%)
1.4	0.5	0.5	8.60	12.00
1.6	0.5	0.5	12.40	18.00
1.7	0.5	0.5	15.42	20.00
1.7	1.0	0.5	13.31	20.00
1.7	0.5	1.0	23.50	24.00

mayor rendimiento debería obtenerse cuando la relación en concentración fenilnonano: cloruro sea tal que el flujo de ion cloruro hacia la superficie del electrodo esté balanceado con la salida de la especie catiónica del aromático de esta misma superficie, de esta manera, el ion cloruro no alcanza a reaccionar sobre el electrodo.

Cuando las electrólisis se realizaron al potencial de oxidación de ion cloruro (1.40 V), se encontró que la relación fenilnonano: cloruro no influyó en el rendimiento del producto. A este potencial el fenilnonano no se ha oxidado, por lo que se asume que la formación de p-cloronitrobenzeno, se deba a una reacción química entre el cloro generado electroquímicamente y el fenilnonano en solución. Mientras que el producto a potenciales mayores, podría tener contribución de la reacción de una especie catiónica producto de la oxidación del fenilnonano, con la especie clorante en solución.

La oxidación del fenilnonano a 1.40 V utilizando un solvente más nucleofílico que el diclorometano (Tabla 2), genera p-cloronitrobenzeno con un rendimiento orgánico de 20%; mientras que a 1.90 V (Tabla 2) se obtienen dos productos: el p-cloronitrobenzeno y nitroacetanilida [12]. En este mismo medio pero en ausencia de cloruro, también se obtuvo nitroacetanilida a 1.70 V mientras que a potenciales menores no hay formación de este producto. Estos estudios sugieren que el producto clorado obtenido a 1.40 V, se produce por una reacción química entre la especie clorante originada electroquímicamente y el fenilnonano en solución y los productos a mayores potenciales tienen contribución de la reacción de la especie clorante con una especie originada de la oxidación del fenilnonano, la cual en este medio tiene dos vías de reacción: con el acetonitrilo y con el cloro.

Tabla 2
Rendimientos orgánicos obtenidos en las electrólisis del fenilnonano sobre platino, en CH₃CN/Bu₄N⁺Cl⁻ a 22°C

E(V) vs Ag/Ag ⁺	C _{fenilnonano} (M)	C _{NaCl} (M)	% orgánico p-clorononilbenceno	% orgánico nonilacetanilida
1.4	0.5	1.0	20.1	Trazas
1.4	0.5	0.5	19.1	Trazas
1.4	1.0	0.5	20.3	Trazas
1.9	0.5	0.2	20.22	37.70
1.9	0.5	0.5	23.00	35.20
1.9	1.0	1.0	26.63	34.30

Análisis del producto en electrólisis realizadas en el sistema de dos fases

Los resultados muestran (Tabla 3) que a partir de 1.40 V, se forma el mismo derivado clorado que en la fase orgánica, obteniéndose rendimientos mayores que en el estudio en una sola fase. De acuerdo a voltametrías de barrido lineal para cada una de las soluciones que conforman el medio electrolítico (Figura 6), este sistema tiene una fuerte contribución en corriente debido a la oxidación del NaCl en fase acuosa ya que la curva voltamétrica de la emulsión (Figura 6, curva 3) está muy cercana a la de la fase acuosa (Figura 6, curvas 1 y 2), por lo que la corriente anódica en las electrólisis es principalmente debido a la contribución de la oxidación electroquímica del ion cloruro para generar la especie responsable de la cloración del hidrocarburo, más que la oxidación del fenilnonano en la fase orgánica (Figura 6, curvas 3 y 4).

Efecto de la concentración y el tipo de Agente de Transferencia de Fase (ATF)

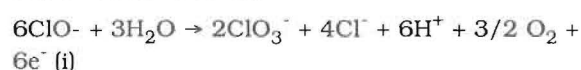
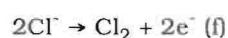
Cuando no se tiene ATF en el medio (Tabla 3) no se encontró formación apreciable del derivado clorado, lo cual indica la importancia del ATF en este tipo de sistema. Los mejores resultados se obtuvieron con sulfato de tetrabutilamonio (Bu₄NHSO₄). Con perclorato de tetrabutilamonio (Bu₄NClO₄) y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (Bu₄NPF₆) el rendimiento del p-clorononilbenceno disminuyó; lo que probablemente se debe a que la sal cuaternaria tiende a estar asociada con aniones débiles como el per-

clorato que con aniones tipo HSO₄⁻ (aniones con alta capacidad de hidratación), mostrando que el Bu₄NPF₆ y el Bu₄NClO₄ inhiben la formación del par iónico que pasa a la fase orgánica [11].

Cuando se aumentó la concentración del ATF (Tabla 3) se obtienen mejores rendimientos del compuesto clorado, indicando que el par iónico es mucho más eficientemente transferido cuando la concentración del ATF aumenta.

Efecto del pH

El máximo rendimiento se obtiene a pH entre 4 y 6 (Tabla 3). Para pH 7 el rendimiento del producto clorado disminuye, a partir de este pH se corre el riesgo de que ocurra la hidrólisis del cloro formado electroquímicamente (reacción i) inhibiendo entonces la reacción de cloración del fenilnonano, esto igualmente ocurre a valores de pH básicos [14].



donde Q⁺ = ATF.

Efecto de la temperatura

Se realizaron estudios a dos temperaturas diferentes (Tabla 3) y se encontró un efecto muy marcado en comparación a cuando se varió el potencial, ya que el aumento en el rendimiento orgánico fue mayor al aumentar la temperatura, hecho que puede ser asociado a que se favorece

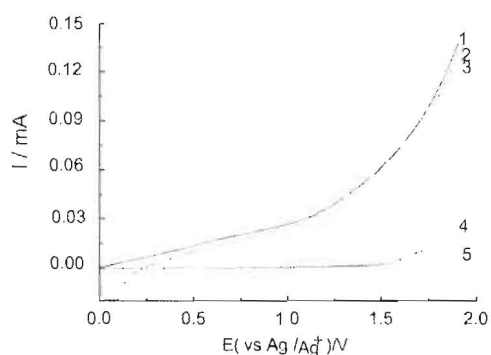


Figura 6. Voltametrías de barrido lineal de cada una de las soluciones que conforman el medio:

- 1) $\text{H}_2\text{O}/\text{Bu}_4\text{NCl}/\text{NaCl}$.
- 2) $\text{H}_2\text{O}/\text{Bu}_4\text{NHSO}_4/\text{NaCl}$.
- 3) $\text{H}_2\text{O}/\text{Bu}_4\text{NHSO}_4/\text{NaCl}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{fenilnonano}$.
- 4) $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{NH}^+\text{Cl}^-/\text{fenilnonano}$.
- 5) $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{NHSO}_4/\text{fenilnonano}$.

energéticamente la reacción química entre el cloro y el fenilnonano.

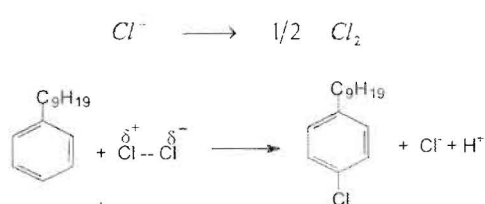
Conclusiones

De acuerdo a nuestros resultados se podría sugerir que en el sistema diclorometano/agua a potenciales menores que el potencial de oxidación del aromático, la formación de producto tiene su origen en una reacción química entre la especie generada de la oxidación del ion cloruro y el fenilnonano (Esquema 1), mientras que a potenciales mayores, donde los estudios voltamétricos muestran oxidación del fenilnonano, el aumento en el rendimiento del producto tiene contribución de la reacción entre una especie catiónica intermediaria de la oxidación del fenilnonano y las especies generadas de la oxidación del ion cloruro (Esquema 2).

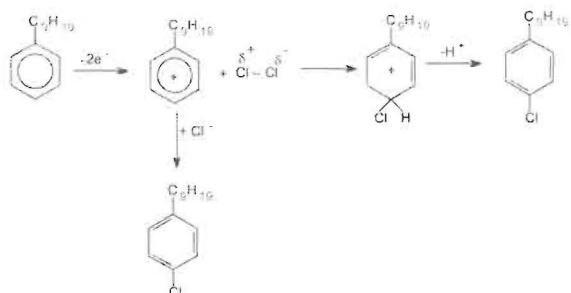
Tabla 3. Rendimiento orgánico y rendimiento en corriente de las electrólisis del fenilnonano (0.5M) sobre platino en 20mL de CH_2Cl_2 mezclado mediante agitación con 20mL de una solución acuosa de NaCl (1M) que contiene un ATF

E(V) vs Ag/Ag^+	ATF* (0.5M)	C_{ATF} (M)	pH	T ($^{\circ}\text{C}$)	% p-clorononilbenceno	Rendimiento en corriente (%)
1.0	Bu_4NHSO_4	0.3	6	22	No se formó	-
1.2	Bu_4NHSO_4	0.3	6	22	No se formó	-
1.4	Bu_4NHSO_4	0.3	6	22	37.70	20.00
1.6	Bu_4NHSO_4	0.3	6	22	37.94	26.00
1.7	Bu_4NHSO_4	0.3	6	22	41.50	33.00
1.7	Sin ATF	0.3	6	22	Trazas	-
1.7	Bu_4NCl	0.3	6	22	38.80	30.00
1.7	$\text{Bu}_4\text{NHClO}_4$	0.3	6	22	15.20	22.00
1.7	Bu_4PF_6	0.3	6	22	18.70	24.00
1.7	Et_4NCl	0.3	6	22	20.30	23.00
1.7	Bu_4NHSO_4	0.01	6	22	15.80	22.00
1.7	Bu_4NHSO_4	0.10	6	22	16.52	24.00
1.7	Bu_4NHSO_4	0.20	6	22	21.40	34.00
1.7	Bu_4NHSO_4	0.3	4	22	39.38	25.00
1.7	Bu_4NHSO_4	0.50	6	22	41.49	29.00
1.7	Bu_4NHSO_4	0.3	7	22	23.02	23.00
1.7	Bu_4NHSO_4	0.3	10	22	19.43	33.00
1.7	Bu_4NHSO_4	0.3	6	25	41.50	36.00
1.7	Bu_4NHSO_4	0.3	6	30	46.06	38.00
1.7	Bu_4NHSO_4	0.3	6	35	46.81	40.00

(*) Agente de transferencia de fase.



Esquema 1.



Esquema 2.

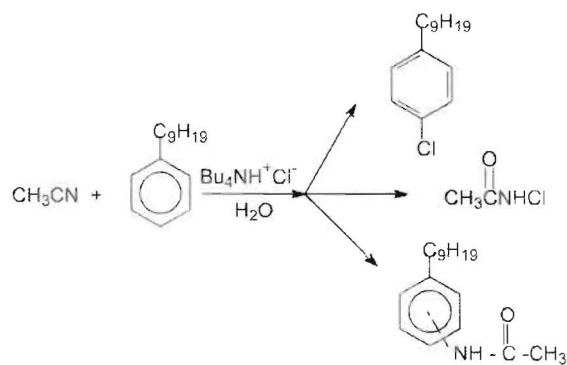
Estudios realizados en acetonitrilo, un solvente más nucleofílico que el diclorometano, soportan los resultados anteriores, debido a que en este medio los resultados voltamétricos y electrofíticos, muestran formación de una acetamida (nonilacetanilida), que puede originarse del ataque del acetonitrilo sobre una especie catiónica generada electrofíticamente de la oxidación del fenilnonano (Esquema 3).

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICIT, proyecto QF-03, al CEP-ULA y CDCHT-ULA por el apoyo otorgado a esta investigación.

Referencias Bibliográficas

1. L. Ebersson, B. Helgée, Acta Chemica Scandinavica B: "Studies on electrolytic substitution reactions. XIII. Anodic Acyloxylation of aromatic substrates in emulsion systems with the aid of phase transfer agents". Vol. 32, No.3 (1978)157.
2. S. R. Ellis, D. Pletcher, J. Applied Electrochem.: "Electrosynthesis in systems of two immiscible liquids and phase transfer catalyst. I. The anodic cyanation of naphthalene, Vol. 12, No. 6 (1982) 687.



Esquema 3.

3. S. R. Ellis, D. Pletcher, W. N. Brooks, J. Applied Electrochem.: "Electrosynthesis in systems of two immiscible liquids and phase transfer catalyst. V. The anodic chlorination of naphthalene". Vol.13, No. 6 (1983) 735.
4. S. R. Forsyth, D. Pletcher, J. Applied Electrochem.: "Electrosynthesis in systems of two immiscible liquids and phase transfer catalyst. VII. The chlorination of substituted naphthalenes". Vol.17, No.5 (1987) 905.
5. P. Thirunavukkarasy, J. Bulletin of electrochemistry.: "Electrosynthesis of 5-chloro-2-(2,4 dichloro phenoxy)benzenamine using titanous/titanic redox mediator". Vol. 15, No. 7/8 (1999)280.
6. J. S. DO, T. C. CHOU, J. Applied Electrochem.: "Anodic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde in the presence of both redox mediator and polymer-supported phase-transfer catalyst". Vol 22, No. 10 (1992)966.
7. L. Fernández, O.P. Márquez, J. Márquez, W. Velásquez, XIV Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica.: "Oxidación anódica del fenilnonano en un sistema CH₂Cl₂/H₂O/Bu₄NHSO₄/NaCl", México 2000.
8. S. R. Ellis, D. Pletcher, W. N. Brooks, J. Applied Electrochem.: "Electrosynthesis in systems of two immiscible liquids and phase transfer catalyst. VI. The influence of zinc chloride on the chlorination of naphthalene". Vol.15, No. 5 (1985) 719.
9. R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson. "Instrumental Methods in

- Electrochemistry". Ellis Horwood L.T.D, U. K., 1990.
10. M. Mastragostino, G. Casalbore and S. Valcher, *Electroanalytical Chem.*: "Anodic chlorination of aromatic compounds in acetic acid" Vol. 56, No.1 (1974) 117
 11. Jean Gourcy and J. Simonet, *Electrochimica Acta*: "Anodic chlorination of substituted benzenes-the choice of chlorination reagents". Vol. 24, No. 9 (1979) 1039.
 12. O. P. Márquez, *Revue Roumaine de Chimie*, Vol. 38, No.7 (1986) 775.
 13. J. S. Do, T. C. Chou, *J. Appl. Electrochem.* "Kinetics of the anodic oxidation of benzyl alcohol in dichloromethane in the presence of redox mediator and phase transfer catalyst". Vol. 20, No. 6 (1990) 978.
 14. CH. M. Starks and Ch. Liotta, *Phase Transfer Catalysis*, Academic Press New York 1978, pp 13.

Recibido el 15 de Enero de 2001
En forma revisada el 15 de Mayo de 2002