

Received: September 29, 1980

LA FLUORATION PAR KF DE PERHALOGENES ORGANIQUES AROMATIQUES EN PRESENCE DE FAIBLES QUANTITES DE SULFOLANE OU D'EAU. SPECTRES DE MASSES DES MELANGES OBTENUS EN SERIE BENZENIQUE.

J. HITZKE

Institut Universitaire de Technologie, 67400 Strasbourg-Illkirch, (France)

SUMMARY

The fluorinations of perhalogenated aromatic compounds with KF are carried out in sealed tubes in presence of inert gas. The addition of small quantities of aprotic solvent promotes the fluorination of pentachloropyridine above 180°C; these fluorinations are compared with those realized in the presence of macrobicyclic cryptate.

The fluorination in the presence of small quantities of water produces in addition to usual chlorofluorinated or bromofluorinated derivatives, fluorinated aromatic derivatives with one or several atoms of hydrogen in the molecule; however the presence of water increases thermal degradation. Condensed derivatives are produced at the same time, up to ~3%, by chromatography as chlorofluorinated biphenyl derivatives in the case of hexachlorobenzene.

The mass spectra of the mixtures of fluorinated perhalogenated and hydrogenated derivatives are given and compared.

LA FLUORATION DE LA PENTACHLOROPYRIDINE PAR KF EN PRESENCE DE PETITES QUANTITES DE SULFOLANE

Dans les études précédentes, nous avons étudié les fluorations de composés aromatiques perchlorés ou chlorés en fonction de divers paramètres tels que temps, température ou concentration de sel KF en absence de solvant [1][2][3]. Les conditions expérimentales dans cette étude (cf. tubes scellés) sont les mêmes que dans les études précédentes. Le sel KF est séché à 400°C durant quelques heures. Le sulfolane et l'eau sont ajoutés sous forme de gouttes dont on a déterminé le poids.

L'effet de la fluoration en présence de solvants aprotiques est bien connu [5][6][7]. Néanmoins, la perfluoration est toujours délicate à cause de la décomposition thermique des solvants.

Les auteurs de [4] ont utilisé des faibles quantités de cryptate (cf. tableau I ci-après, expériences A, B et C) pour la fluoration de  $C_5Cl_5N$  avec KF.

Afin de rechercher l'effet des faibles quantités de solvant sur la fluoration et de comparer ces résultats à ceux de [4], nous avons d'abord réalisé des essais avec la pentachloropyridine en présence de petites quantités (gouttes) de sulfolane et en présence de KF.

Les produits obtenus dans nos expériences sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (colonne SE 30 10%, 4m). Le pic du sulfolane sort entre les pics  $C_5Cl_4FN$  et  $C_5Cl_3F_2N$ . Les résultats obtenus ainsi que les conditions opératoires sont résumés dans le tableau comparatif I ci-après. Les proportions relatives  $C_5Cl_5N/KF$  utilisées par nous et [4] sont comparables : on a:  $(Cl)/(F) = 20/17$  et 50/40. Les rendements obtenus sont identiques (92% molaire pour  $S_2$  et 92,5% pour A (cf. tableau I).

Remarquons d'abord qu'en absence de solvant (à 195° durant 6<sup>h</sup>), nous n'obtenons aucune fluoration de  $C_5Cl_5N$  confirmant l'expérience C de [4], et les essais décrits précédemment (cf. influence de la température [1]).

Les conditions de l'expérience  $S_2$  (avec 3 gouttes de sulfolane ou  $1 \cdot 10^{-3}$  mole), sont comparables aux expériences de A ou B de [4]; la quantité de sulfolane est légèrement supérieure à  $0,4 \cdot 10^{-3}$  mole de cryptate macrobicyclique 222\*. Cependant les fluorations que nous obtenons (23% de  $C_5Cl_3F_2N$  avec seulement 27% de  $C_5Cl_5N$  non fluoré contre 5,5% de  $C_5Cl_3F_2N$  seulement et 61,3% de  $C_5Cl_5N$  non fluoré pour A) sont nettement meilleures même si le complexe du cryptate est activé (222K)F (expérience A).

\* La dénomination abrégée 222 correspond au ligand macrobicyclique

" 1,10-diaza-4,7,13,16,21,24-hexaoxa(8,8,8)bicyclo-hexacosane" :

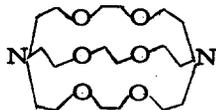


TABLEAU COMPARATIF I

- a) Essais en présence de sulfolane

- b) Essais de la publication Gross - Peter [4].

a)	Température	C <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> N	Cl	KF	Variable	Observation	R	C <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> N	C <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> FN	C <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>2</sub> N	C <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N
S <sub>1</sub>	195°C	4·10 <sup>-3</sup>	20·10 <sup>-3</sup>	17·10 <sup>-3</sup>	3,3·10 <sup>-4</sup>	sel est blanc	98%	99,9%	traces	-	-
S <sub>2</sub>	195°C	4·10 <sup>-3</sup>	20·10 <sup>-3</sup>	17·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-3</sup> (3 gouttes)	sel est rose-brun	92%	27%	50%	23%	traces
S <sub>3</sub>	195°C	4·10 <sup>-3</sup>	20·10 <sup>-3</sup>	17·10 <sup>-3</sup>	26·10 <sup>-3</sup> (8 gouttes)	sel est noir	83%	-	15%	36%	49%

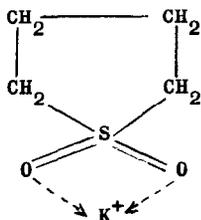
  

b)	Température	C <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> N	Cl	KF	Variable	Observation	R	C <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> N	C <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> FN	C <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>2</sub> N	C <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N
Encsinte A	180°C	6 <sup>h</sup>	50·10 <sup>-3</sup>	50·10 <sup>-3</sup>	40·10 <sup>-3</sup>	(222K) <sub>F</sub> 0,4·10 <sup>-3</sup>	92,5%	61,3%	30,8%	5,5%	2,4%
Encsinte B	180°C	6 <sup>h</sup>	50·10 <sup>-3</sup>	50·10 <sup>-3</sup>	40·10 <sup>-3</sup>	222 0,4·10 <sup>-3</sup>	88,9%	76%	21,4%	2,6%	-
Encsinte C	180°C	6 <sup>h</sup>	50·10 <sup>-3</sup>	50·10 <sup>-3</sup>	40·10 <sup>-3</sup>	témoin	96%	100%	-	-	-

\* Le symbole (222)F signifie que le complexe avec KF (cryptate) est préalablement synthétisé à part (en milieu CHCl<sub>3</sub>), alors que dans le deuxième cas (symbole (222)) on n'ajoute que le ligand libre (222) lequel complexera ensuite K<sup>+</sup> provenant de l'excès de KF.

Il en résulte que la solvation de l'anion K par le sulfolane permet un échange plus rapide entre Cl et F, que le cryptate 222 : ceci est sans doute dû à la différence de labilité entre le complexe  $K^+$  - cryptate macrobicyclique et le complexe  $K^+$  - sulfolane.

Comme le cryptate 222, le sulfolane possède des atomes d'oxygène possédant des doublets libres pouvant solvater le cation  $K^+$ .



Par ailleurs les associations de type paires libres  $F^-$  - (complexe avec  $K^+$ ) seraient moins solides dans le cas du sulfolane, permettant une réactivité plus importante des ions  $F^-$  (cf. mécanisme de substitution nucléophile  $SN_2$  aromatique).

L'expérience  $S_3$  avec 8 gouttes de sulfolane montre que la fluoration augmente très rapidement avec le pourcentage de sulfolane et permet d'obtenir jusqu'à 50% de  $C_5Cl_2F_3N$ .

Ces quelques expériences montrent qu'il est plus intéressant économiquement (le sulfolane est relativement bon marché) et du point de vue temps (il n'est pas besoin de préparer un complexe activé), d'utiliser directement de petites quantités de sulfolane aux basses températures (180-200°C).

Cependant dans les deux cas nous devons mentionner :

- 1) qu'il s'agit d'expressions de rendements chromatographiques. Du point de vue récupération des produits fluorés, ces solvants sont difficiles à séparer.
- 2) Dans le cas du sulfolane, des quantités plus importantes favorisent l'obtention des composés plus fluorés.
- 3) Les durées de réaction sont assez importantes. Ces réactions sont par ailleurs applicables aux composés polaires, ou non polaires ( $C_6Br_6$  ou  $C_6Cl_6$  par exemple).

L'INFLUENCE DE PETITES QUANTITES D'EAU SUR LES FLUORATIONS DE  
 $C_6Cl_6$ ,  $C_5Cl_5N$  ET  $C_6Br_6$

Nous avons pu remarquer que l'utilisation de sel  $KF_{(s)}$  non sec, provoque l'apparition de pics secondaires sur les chromatogrammes, et entraîne surtout une décomposition thermique plus grande : traces de carbone sur la surface du sel et du tube, volume de produit recueilli visiblement plus petit. Nous avons donc entrepris une étude un peu plus approfondie de ce paramètre.

Pour  $C_5Cl_5N$  - et les hétérocycles que nous avons étudiés par la suite - nous avons observé en général une très faible proportion de produits chlorofluorés, qui par action de  $H_2O$ , fournissent des produits hydrogénés. A température élevée ( $400 - 500^\circ C$ ), la présence de quelques gouttes introduites dans l'enceinte réactionnelle, favorise par contre une décomposition très importante. Dans une expérience réalisée avec  $C_5Cl_5N$  à  $450^\circ C$ , ( $C_5Cl_5N/KF = 0,115$  mole,  $C_5Cl_5N = 0,004$  mole, durée de réaction :  $2^h$ ), nous avons obtenu en fin de réaction un gaz incondensable dans la carboglace. Ce gaz a été identifié comme étant  $HCl$  (pH acide, avec une solution de  $AgNO_3$ , précipité de  $AgCl$  caractéristique), avec présence probable de  $Cl_2$ , car en absence d'eau, on obtient un gaz qui décolore les indicateurs colorés.

Pour  $C_5Cl_5N$  cependant, la formation de  $C_5ClF_3HN$  (au spectre de masse l'amas moléculaire est relativement le plus important en intensité et montre la présence d'un atome de  $Cl$  ;  $m/e = 167$ ) est souvent assez nette ; le pic chromatographique (avec une colonne SE 30) correspondant se forme à gauche de celui de  $C_5ClF_4N$  (cf. aussi [3]). Nous avons de même décelé  $C_5Cl_2F_2HN$ . Néanmoins le pourcentage chromatographique de ces pics est toujours très faible (même en présence de quelques gouttes d'eau pour 1 à 2 g de  $C_5Cl_5N$ ) et ne dépasse pas 1% de l'ensemble, dans le domaine de température étudié.

Le chromatogramme de la Fig. 1 illustre le type d'observations que nous avons pu faire avec  $C_6Cl_6$  ;  $C_6Br_6$  en présence de traces d'eau, donne une figure analogue.

Le chromatogramme montre bien la présence de 3 séries homologues de produits chlorofluorés correspondant à 0, 1 et 2 atomes d'hydrogène dont la filiation peut être envisagée d'après la Fig. 2 ci-après. (cf. aussi les spectres de masses données ci-après). On observe le même type de filiation pour  $C_6Br_6$  qui réagit plus facilement avec

l'eau que  $C_6Cl_6$ . Les pourcentages de produits hydrogénés deviennent très importants avec la proportion croissante de  $H_2O$  (excès de  $H_2O$  à partir de 2 gouttes).

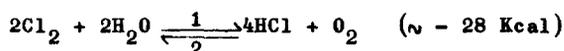
Etant donné que les différents pics chromatographiques se chevauchent (Fig. 1), nous ne pouvons exprimer le rendement qu'avec R (rapport pondéral des produits de la réaction avant et après la réaction) ; R = 35% dans le cas de la Fig. 1, dans les mêmes conditions et en absence d'eau, nous avons une valeur double (cf. [1]), alors que la distribution des dérivés fluorés est la même (prédominance de  $C_6Cl_6F_4$  ; cf. [1]). Les Fig. 3a et 3b résument l'ensemble des résultats obtenus. Les produits hydrogénés augmentent presque linéairement avec  $H_2O$ .

Nous avons aussi remarqué que la présence de l'eau favorise le développement de surpressions à l'intérieur de l'enceinte réactionnelle.

Ainsi la présence d'halogénure d'hydrogène (HCl .... incondensable dans la carboglace), nous incite à proposer le schéma réactionnel suivant :

1 - Autodécomposition accélérée de  $C_6Cl_6$  en présence d'eau et à partir de  $400^\circ C$  (observation de dépôt noir de carbone à la surface du sel et sur les parois de la cellule), avec production de chlore  $Cl_2(g)$  ;

2 - A cette température la réaction de Deacon :



est favorisé dans le sens 1 ;

3 - En présence d'ions  $H^+$ , nous pouvons avoir hydrogénolyse, selon un mécanisme difficile à préciser. Cependant ceci est à rapprocher des faits observés lors de fluorations avec KF dissous dans des solvants aprotiques [8] ; [9] concerne les dérivés bromés ; on y observe la fixation d'hydrogène sur des composés organiques insaturés par abstraction d'hydrogène du solvant. D'autres auteurs [10] ont observé des substitutions Cl par H en présence de  $H_2O$  et Cu à des températures de  $\leq 300^\circ C$  pour  $C_5F_5Cl$  pour obtenir 90 % de pentafluorobenzène ; d'une manière similaire le 1,3,5 - trifluorotrichlorobenzène donne le 1,3,5-trifluorobenzène ainsi que du 1,3,5-trifluoro-2,4-dichlorobenzène et du 1,3,5-trifluoro-2-chlorobenzène [10].

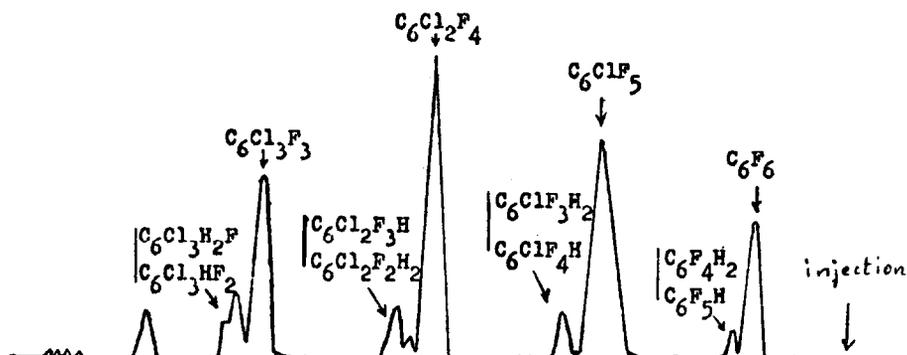


Fig. 1 : chromatogramme (colonne SE 30, 4 m) obtenu avec  $C_6Cl_6$ , KF et de l'eau ( $C_6Cl_6/KF = 0,102$  mole,  $C_6Cl_6 = 0,007$  mole,  $T = 480^\circ C$ , durée de la réaction = 19h, 2 gouttes d'eau ;  $R = 35\%$ ) ; 1 goutte d'eau  $\Rightarrow$  0,0028 mole d'eau ;  $V = 41$  cm<sup>3</sup>.

On peut aussi rapprocher ces résultats avec ceux obtenus par Finger et coll. [11] ; cet auteur obtient la 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> série descendante de la Fig.2 en partant de  $C_6Cl_4H_2$  ou  $C_6Cl_5H$ .

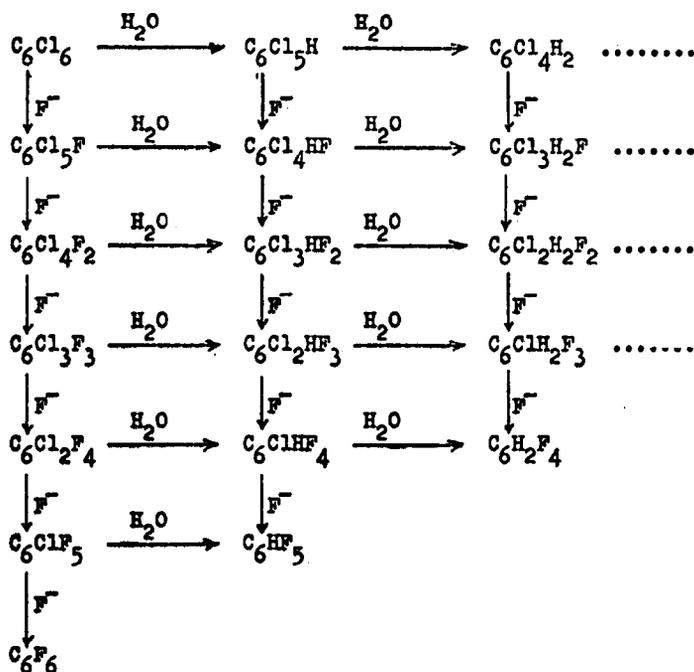


Fig. 2 : filiation des dérivés issus de  $C_6Cl_6$  sous l'action combinée de KF et d'eau.

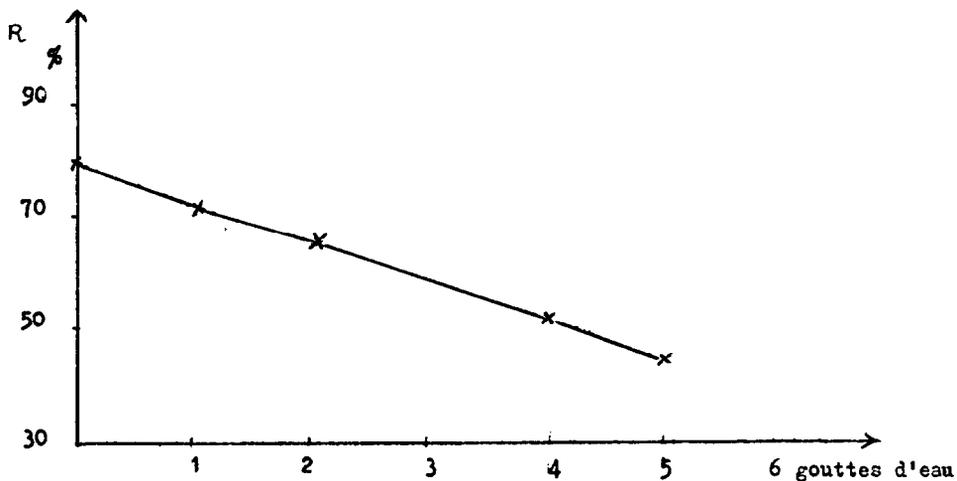


Fig. 3a : variation de R en fonction de la quantité d'eau présente. (mêmes conditions que ci-après).

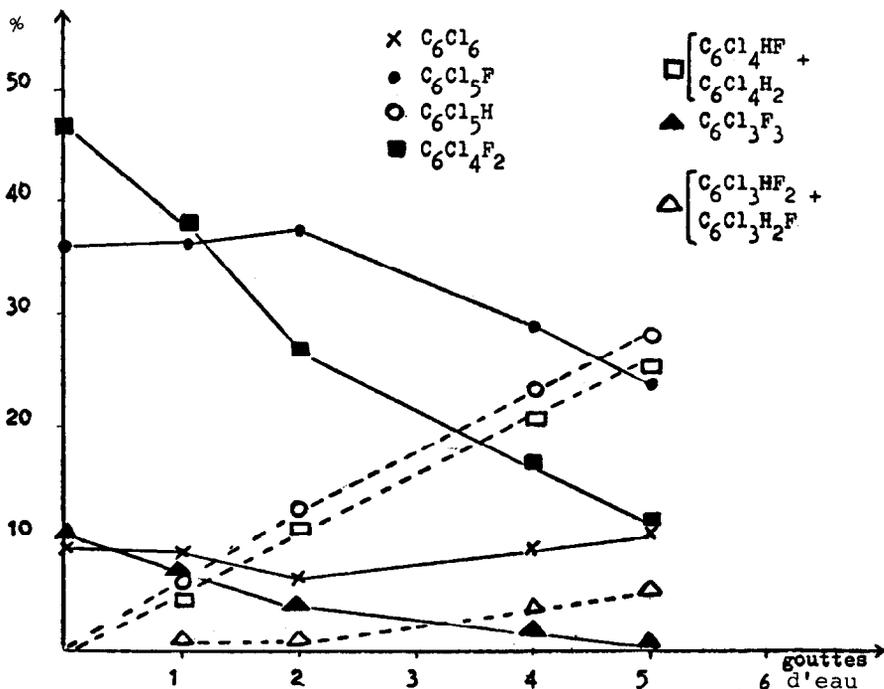


Fig. 3b : distribution des produits fluorés en fonction des quantités croissantes d'eau ;  $C_6Cl_6/KF = 0,102$  mgle,  $C_6Cl_6 = 0,007$  mole, durée de la réaction :  $14^h_{30}$ , volume =  $41$  cm<sup>3</sup>.

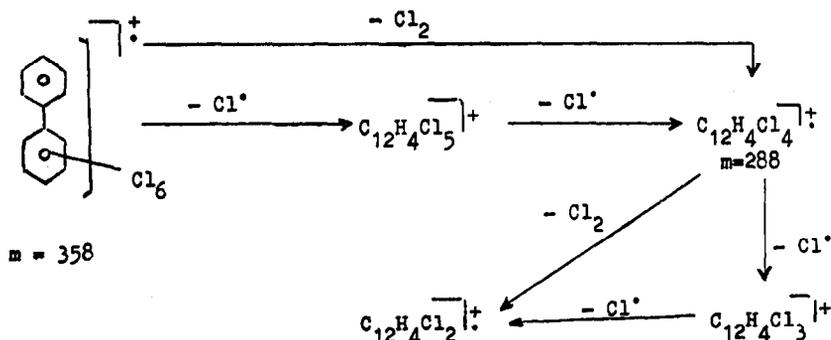
## LES MOLECULES DE CONDENSATION (type biphényle par exemple)

Les molécules de condensation dérivées de  $C_6Cl_6$  (ou  $C_6Br_6$ )

Nous observons généralement sur le chromatogramme (Fig. 4) un ensemble de pics de molécules lourdes au-delà de  $C_6Cl_6$  qui correspondent à des condensations, essentiellement des biphényles en petites quantités, 0,5 à 3 % suivant les conditions.

Le nombre des petits pics chromatographiques correspondants augmente avec la présence de traces d'eau ; ceci s'explique aisément avec les nombreuses possibilités de substitution de Cl par H.

Les analyses en spectrométrie de masse montrent par exemple la présence de la masse 398 (Cl = 35) avec un amas molaire correspondant à 4Cl (donc qui possède 6 atomes de fluor). La dégradation la plus importante sous l'impact électronique concerne la perte de  $Cl_2$  (-70), ce qui est caractéristique des biphényles chlorés [12] ; par exemple pour un biphényle à 6 atomes de Cl [12] :



Nous avons fait les mêmes observations en ce qui concerne  $C_6Br_6$ .

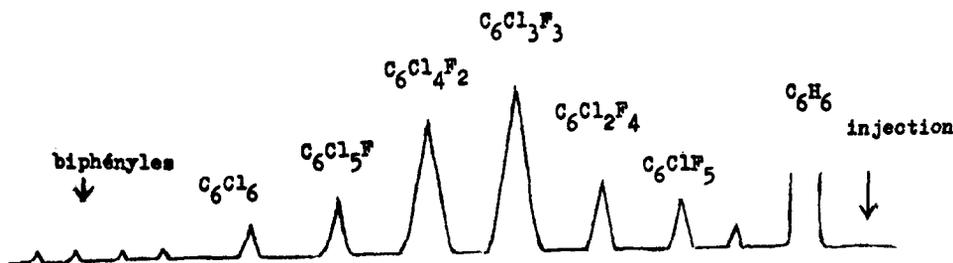


Fig. 4 - Chromatogramme (colonne SE 30) montrant la situation des molécules condensées.

$C_6Cl_6/KF = 0,102$  mole  $C_6Cl_6 = 0,007$  mole,  $T = 425^\circ C$ , durée de la réaction = 19<sup>h</sup>. Vol. 41 cm<sup>3</sup>

### Les molécules de condensation dérivées de $C_5Cl_5N$

Nous observons de même des molécules à poids moléculaire élevé au-delà du pic de  $C_5Cl_5N$  sur le chromatogramme comme pour  $C_6Cl_6$  ; on obtient des molécules de condensation en petites quantités, de 0,2 à 4 % suivant les conditions (probablement du type dipyridile mais la structure réelle reste à prouver).

En présence de  $C_5Cl_5N$ ,  $C_5Cl_4FN$ ,  $C_5Cl_3F_2N$  et  $C_5Cl_2F_3N$ , on observe essentiellement 4 pics chromatographiques supplémentaires correspondant aux masses ( $Cl = 35$ ) : 364, 380, 396, 412. La nature et l'importance relative des pics est fonction de la composition du mélange. Par exemple, avec une prédominance de  $C_5Cl_2F_3N$  (90%), on n'observe pratiquement que 2 grands pics (1 et 3%) supplémentaires (conditions de l'expérience :  $300^\circ C$ ,  $14^h30$ ,  $C_5Cl_5N/KF = 0,115$ , volume =  $24\text{ cm}^3$ ).

Aux températures supérieures à  $400^\circ C$ , l'importance relative de ces pics décroît, cet effet étant certainement dû à la pyrolyse des molécules lourdes. Cependant on en observe toujours des traces.

Quand on procède aux perfluorations, les pics chromatographiques se rapprochent de  $C_5Cl_5N$  car les masses molaires des produits condensés diminuent évidemment avec l'augmentation de leur degré de fluoration ; les masses suivantes sont bien présentes et décelées au spectromètre de masses : 348, 332, 316 et 300 .

Des traces d'eau aux températures élevées ( $375 - 500^\circ C$ ) augmentent le nombre de ces pics chromatographiques comme pour  $C_6Cl_6$  ou  $C_6Br_6$ .

### ETUDE DES SPECTRES DE MASSE DES COMPOSES HALOGENES BENZENIQUES OBTENUS PAR ACTION DE $H_2O$ ET $KF$ SUR $C_6Cl_6$ (OU $C_6Br_6$ )

Nous avons réalisé deux analyses pour les dérivés de  $C_6Cl_6$  : l'une des analyses correspond au chromatogramme de la Fig. 1 ; l'autre à la Fig. 5 ci-après et dont nous allons présenter les spectres. Des analyses parallèles avec  $C_6Br_6$  nous ont montré des phénomènes analogues.

Les pics principaux de masses 282, 266, 250, 234 ... correspondent aux dérivés  $C_6Cl_xF_y$ ,  $x+y = 6$  ; ils sont analysés dans [13] . Les dérivés fluorés de  $C_5Cl_5N$  sont analysés également dans [13] .

Les pics adjacents à ces grands pics chromatographiques ont été spécialement analysés avec un spectromètre de masse (Fig. 6) couplé à un chromatographe (Appareil LKB, 70 eV, 20  $\mu A$ , colonne SE 30 20%, programmation de la température 60-250°C.)

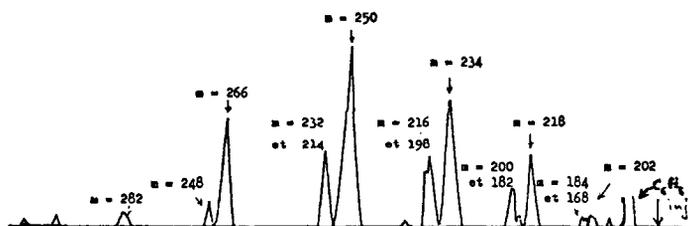


Fig. 5 : Chromatogramme (sur colonne SE 30) ; conditions de la réaction :  $T = 450^{\circ}\text{C}$  ; durée :  $5^{\text{h}}$  ;  $\text{C}_6\text{Cl}_6/\text{KF}$  : 0,102 mole,  $\text{C}_6\text{Cl}_6 = 0,007$  mole ; en présence de 2 gouttes d'eau ;  $R = 40\%$ .

Les spectres des masses  $m = 232, 216, 200, 184$  et  $168$  sont représentés sur les Fig. 6. Désignons par  $M_1$  la masse molaire de chacun de ces composés : par exemple  $M = 168$  (Fig. 6f) ou  $216$  (Fig. 6), etc.. Chacun des spectres considérés, sauf  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{H}$  (Fig. 6a) se caractérise par la présence des pics  $M_1-18$ , variables en proportion suivant que le spectre de masse est pris au début, milieu ou à la fin des pics chromatographiques correspondants. Il s'agit donc d'un mélange. Remarquons de même que les masses  $m = 248, 232, 216 \dots$  correspondent aux masses  $m = 266-18, 250-18, 234-18$ , etc ..

Pour la Fig. 6f, en ne tenant pas compte du pic  $m/e = 150$  et de ses dégradations spécifiques au tétrafluorobenzène ( $150-19, 150-31, 150-50$  et  $150-69$ ) [14], nous retrouvons le spectre de la Fig. 7 et donné par la littérature pour  $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$  [15] .

Notons aussi que les pics correspondants aux produits secondaires (pic  $m/e = 150$ , Fig. 6f ; pic  $m/e = 198$ , Fig. 6c), ne dépassent jamais 2/10 en intensité relative par rapport au produit principal.

Nous remarquons que pour chaque dérivé nous avons des amas isotopiques caractéristiques.

Pour le spectre de la Fig. 6a, nous observons des métastables aux pics  $m/e = 183, 148, 3$  et  $115$  correspondant aux pertes successives d'un atome de chlore. Le pic  $m/e = 177$  peut correspondre à la perte d'une molécule de  $\text{HCl}$  à partir de l'amas isotopique  $m/e = 213$ . Ces dégradations se retrouvent pour les autres perchlorés (cf.  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  [13])

Les Fig. 6b et c donnent encore des pertes successives d'atomes de chlore comme ci-dessus (Fig. 6b métastable à  $m/e = 167$  ; Fig. 6c,  $m^x = 151,5$ ). A partir de la Fig. 6d nous observons déjà les dégradations spécifiques des composés aromatiques fluorés : perte de  $\text{CF}_2$  (pics  $165 - 115$ ) ;  $m^x = 136$ . Avec le spectre de la Fig. 6e cette

Fig. 6 a

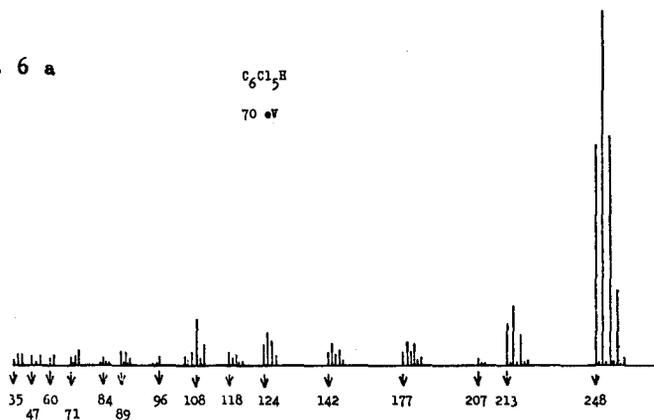


Fig. 6 b

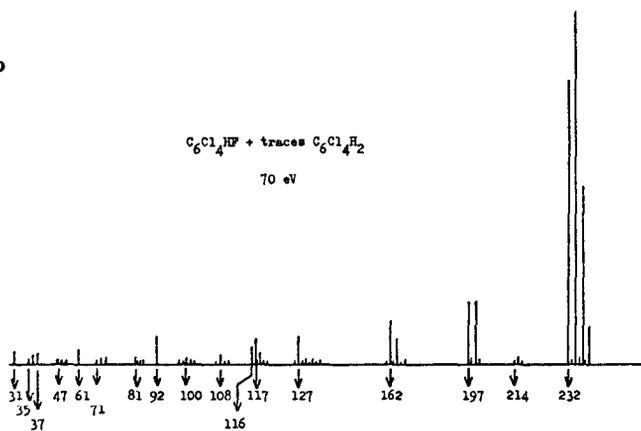


Fig. 6 c

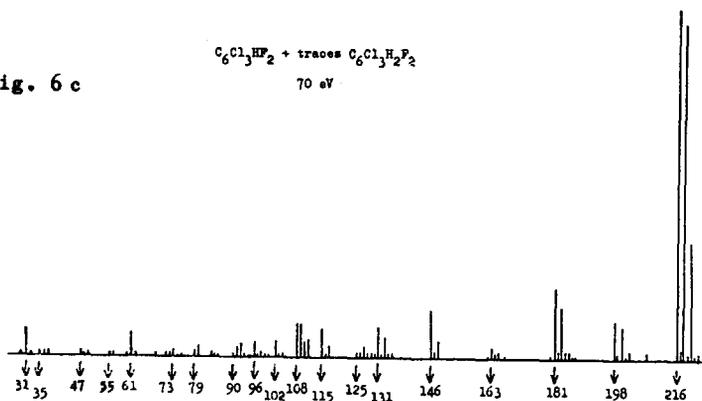


Fig. 6. Evolution de pics spectrométriques pour six composés différents.

Fig. 6 d

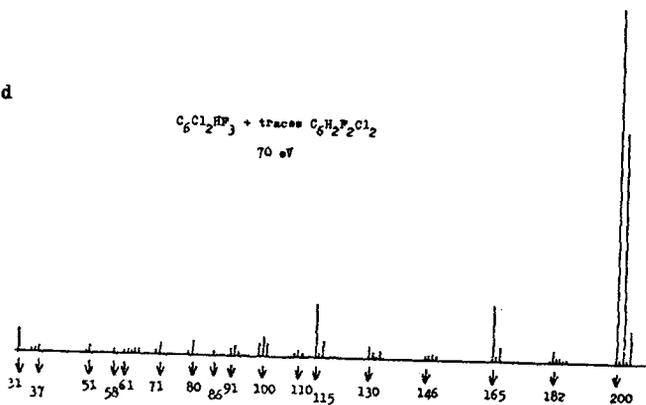


Fig. 6 e

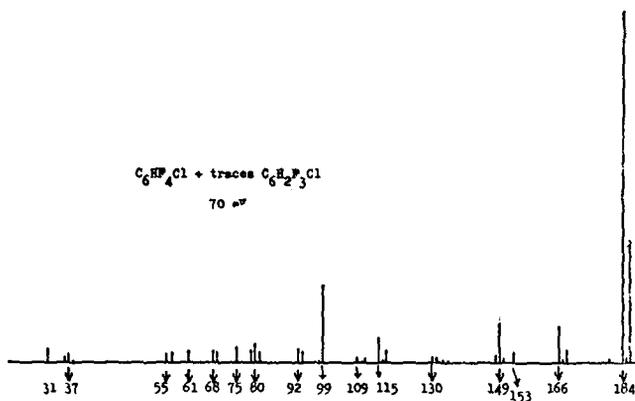
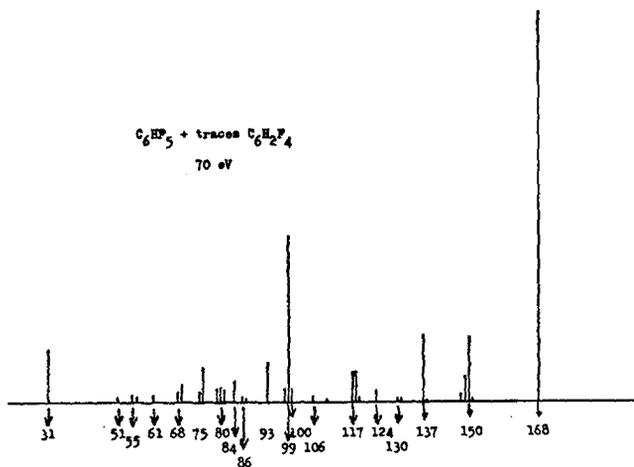


Fig. 6 f



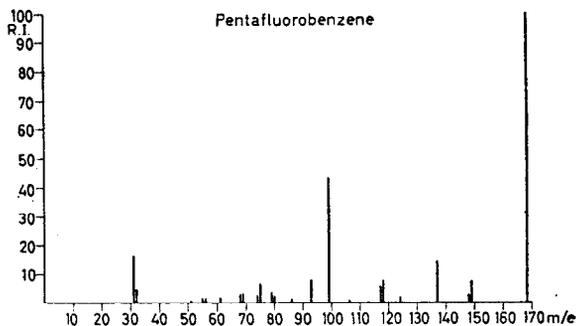
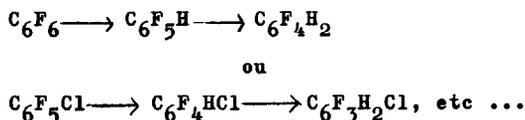


Fig. 7. Spectre trouvé pour  $C_6F_5H$

perte prend de l'importance relative (pics 149 - 99) ;  $m^x = 121$ , 66 et 53,5. Avec la Fig. 6f, nous observons les dégradations des perfluorés : perte de  $CF_3$  ( $m^x = 58,5$ ). Pour tous les spectres contenant du fluor, nous observons le pic caractéristique  $m/e = 31$  (Fig. 6b, c, d, e et f) qui va en intensité relative croissante.

Il en résulte que nous avons bien les produits :



#### REMERCIEMENTS

Je voudrais exprimer ici ma reconnaissance au professeur J. Guion (Nice , France) pour ses conseils et son aide.

#### REFERENCES

- 1 J. Hitzke, J. Fluorine Chem., 16 (1980) 103-129.
- 2 J. Hitzke, J. Fluorine Chem., 17 (1981) 385-401 .
- 3 J. Hitzke, Thèse Strasbourg, juin 1976.
- 4 M. Gross et F. Peter, Bull. Soc. Chim. de France, 3 - 4 (1975) 871 - 873.
- 5 J.T. Maynard, J. Org. Chem., 28 (1963) 112.
- 6 G. Fuller, J. Chem. Soc. (1965) 6264.
- 7 G.C. Finger, L.D. Starr, D.R. Dickerson, H.S. Gutowsky and J. Hamer , J. Org. Chem., 28 (1963) 1666.

- 8 B.N. Lundin, F.I. Abezgauz, E.M. Marek, I.L. Strizhevskii,  
Trad. Inst. Khim., Akad. Nauk S.S.S.R., URAL filial, 1968,  
1967-74.
- 9 O.R. Pierce, G.A. Grindhal and L.A. Lorec (Dow Corning Corp.),  
U.S. 3 334150, Aug. 1 (1967)
- 10 V.I. Sokolenko, A Ya L'vova, V.S. Tyurin, V.E. Platonov,  
G.G. Yakobson, Zh. Org. Khim, 6 (12)(1970), 2496-8
- 11 G.C. Finger, D.R. Dickerson, R.H. Shiley, J. Fluorine Chem., 1 (1972) 415-25.
- 12 S. Safe and O. Hutzinger, 'Mass Spectrometry of pesticides and  
polluants' CRC Press (1973)
- 13 J. Hitzke, F. Peter et J. Guion, Organic Mass Spectrometry, 6  
(1972) 349-366.
- 14 L.D. Smithon, A.K. Bhattacharya, C. Tamborski, Organic Mass  
Spectrometry, 4 (1970) 2-3.
- 15 M. Stacey, J.C. Tatlow, A.G. Sharpe, 'Advances in Fluorine  
Chemistry', (Butterworth), 2 (1961) 88.