

OXYDATION ANODIQUE DE IODOPERFLUOROALCANES DANS LES ACIDES PERFLUOROALCANESULFONIQUES. PREPARATION DE NOUVEAUX ESTERS SULFONIQUES TOTALEMENT FLUORES $R_FSO_3R'_F$ A LONGUES CHAINES

A. GERMAIN et A. COMMEYRAS

Laboratoire de Chimie Organique, E.R.A. N° 555, Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
Place E. Bataillon, 34060 — Montpellier Cédex, France

(Received in France 13 March 1980)

Abstract—Perfluorinated sulphonic esters $R_FSO_3R'_F$ and fluorosulphates $FSO_3R'_F$ are easily obtained by anodic oxidation of iodoperfluoroalkanes R'_FI in perfluoroalkane sulphonic acids R_FSO_3H ($R_F=CF_3$, C_2F_5 , C_4F_9) and fluorosulphuric acid. With di-iodo compound $I(CF_2)_4I$, the mono and the diester can be selectively obtained. The alkaline hydrolysis of these esters produces perfluorinated carboxylic compounds. Polyfluorinated iodide $R'_FCH_2CH_2I$ are also oxidized in similar conditions. The mechanism of the electrolytic reaction is discussed.

Résumé—Les esters sulfoniques perfluorés à longues chaines $R_FSO_3R'_F$ ainsi que les fluorosulfates $FSO_3R'_F$ sont aisément obtenus par oxydation anodique des composés iodés R'_FI dans les acides R_FSO_3H ($R_F=F$, CF_3 , C_2F_5 , C_4F_9). Dans le cas du composé di-iodé $I(CF_2)_4I$, le mono ou le diester peut être obtenu sélectivement. L'hydrolyse alcaline des esters conduit à des acides carboxyliques perfluorés. Les composés polyfluorés $R'_FCH_2CH_2I$ subissent une oxydation anodique similaire. Le mécanisme de l'électrolyse est discuté.

Les iodoperfluoroalcanes constituent les produits de départ les plus accessibles pour la synthèse de nouveaux dérivés perfluorés linéaires. Il faut noter cependant, que les méthodes généralement utilisées correspondent soit à des processus réductifs comme la formation d'intermédiaires organométalliques¹ ou la réduction cathodique,² soit à des processus homolytiques initiés par photolyse ou thermolyse.¹ Par contre, peu de processus oxydatifs furent utilisés: citons comme exemple l'action de HSO_3Cl et HSO_3F ³ et de SO_3 .⁴ Quant à la réaction de NO_2 à 550°,⁵ il s'agit plus vraisemblablement d'une dissociation thermique du substrat suivie d'une combinaison du radical ainsi formé avec NO_2 .

Nous présentons ici une nouvelle méthode: l'oxydation anodique. Celle-ci a pu être envisagée grâce aux propriétés électrochimiques remarquables des acides perfluoroalcanesulfoniques R_FSO_3H .⁶ Ces propriétés ont déjà été mises à profit pour l'oxydation des alcanes.⁷ Par contre, elles se sont avérées insuffisantes pour l'oxydation directe des hydrogénéperfluoroalcanes.⁸ Mais, dans le cas des composés iodoperfluorés, la substitution de l'hydrogène par l'iode bien plus polarisable permet d'espérer en la possibilité d'une oxydation directe. Cette réaction devrait conduire à des esters sulfoniques totalement fluorés $R_FSO_3R'_F$, catégorie de produits parmi laquelle seuls des fluorosulfonates $FSO_3R'_F$,^{3,8,9} ainsi que $CF_3SO_3CF_3$ ¹⁰ étaient connus.

Nous avons ainsi étudié l'électrooxydation de divers iodoperfluoroalcanes ($R'_FI=C_2F_5I$, C_4F_9I , $C_6F_{13}I$, $C_{12}F_{25}I$, $I(CF_2)_4I$) ainsi que $C_6F_{13}CH_2H_4I$, dans les acides sulfoniques perfluorés R_FSO_3H ($R_F=CF_3$, C_4F_9), et dans l'acide fluorosulfurique FSO_3H .

RESULTATS

(a) Voltampérométrie:

Tous les composés étudiés sont électroactifs. La Fig. 1 présente un exemple de courbe intensité-potentiel

obtenus à l'électrode tournante de platine. Dans le cas du composé di-iodé, nous observons deux vagues de même intensité, qui correspondent, comme nous le vérifierons par la suite, aux deux fonctions iodures. Dans tous les cas, la voltampérométrie cyclique rapide (100 V/sec) ne permet pas de mettre en évidence la réversibilité du processus.

(b) Electrolyse préparative

Les électrolyses sont effectuées sur platine, dans une cellule à compartiments séparés pour éviter la diffusion

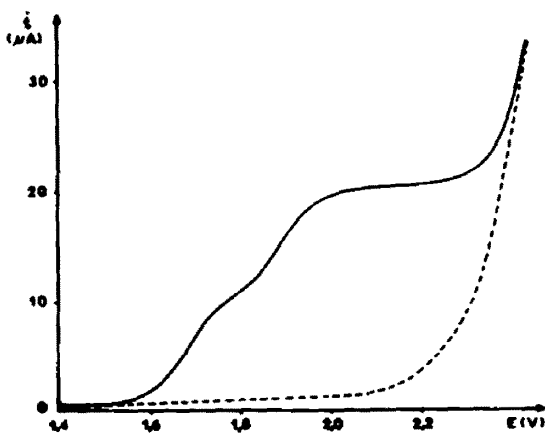
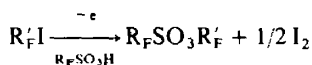


Fig. 1. Courbe intensité-potentiel de $I(CF_2)_4I$ ($5.4 \times 10^{-6} M$) dans HSO_3F-KSO_3F (0,2 M) sur électrode tournante de platine poli (960 r.p.m.). Référence Cu/Cu^+ (FSO_3)₂. ($E_{1/2} = 1,680$ et $1,895 V$).

de l'iode vers la cathode. L'anolyte et le catholyte sont constituées de l'acide perfluoroalcane sulfonique additionné du sel de sodium ou de potassium correspondant (0,2 M). La température de travail est de 25° sauf avec l'acide $C_4F_9SO_3H$ pour lequel une température plus élevée (40°) est nécessaire pour diminuer la viscosité. Les électrolyses sont réalisées à potentiel constant sauf avec le composé di-iodé. Dans ce cas, l'électrolyse sous potentiel contrôlé permet de réaliser spécifiquement la mono-substitution.

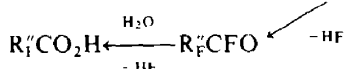
Les résultats sont consignés dans le Tableau 1. Les seuls produits formés sont les esters sulfoniques attendus, obtenus avec de bons rendements chimiques. Les mesures coulométriques montrent qu'il s'agit d'un processus mono-électronique qui peut être représenté globalement par l'équation:



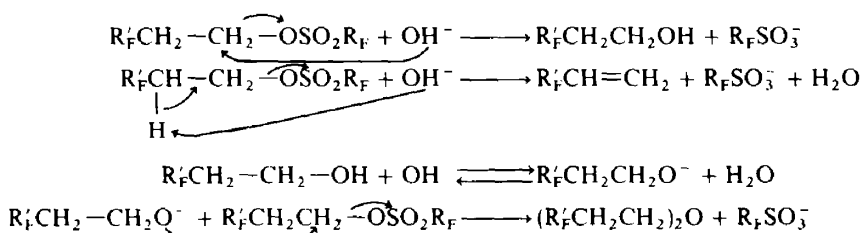
(c) Propriétés des esters $R'_F SO_3 R'_F$

Ce sont des liquides incolores, excepté $C_4F_9SO_3C_{12}F_{25}$ qui est un solide cireux. Les températures d'ébullition (ou fusion) sont données dans le Tableau 1. Les données RMN sont présentées dans le Tableau 2.

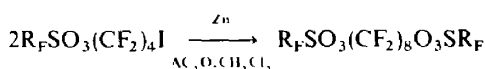
Ces esters sont insolubles dans l'eau. Ils sont stables en milieu acide ou neutre, mais sont hydrolysés en milieu basique. Cette réaction ne conduit pas aux alcools perfluorés primaires, car ceux-ci sont instables:^{3,11} ils éliminent spontanément une molécule d'acide fluorhydrique, entraînant la formation d'acides carboxyliques.



Dans le cas de l'ester non perfluoré $CF_3SO_3C_2H_4C_6F_{13}$, l'hydrolyse conduit à un mélange d'alcool, d'éther et d'oléfine.



En ce qui concerne les composés di-iodés mono-fonctionnalisés $R'_F SO_3 (CF_2)_4 I$, l'iode restant peut-être substitué par une autre méthode. Par exemple, la réaction de couplage par le zinc¹² conduit au diester à longueur de chaîne perfluorée double:

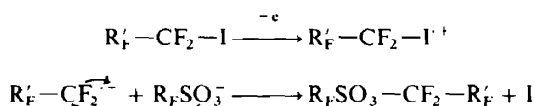


L'hydrolyse alcaline du diester conduit alors au diacide carboxylique.

DISCUSSION

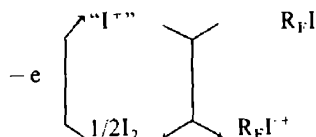
En ce qui concerne le mécanisme de l'oxydation anodique des $R'_F I$, les résultats obtenus (coulométrie,

voltampérométrie cyclique) sont en accord avec un transfert monoélectronique, suivi par une réaction chimique irréversible très rapide. L'intermédiaire formé par la première étape est le radical cation $R'_F I^{\cdot+}$. A partir de celui-ci, la coupure de la liaison carbon-iode, n'est certainement pas spontanée car elle entraînerait la formation d'un carbocation perfluoré R'_F^+ , ce qui est peu probable.¹³ Il est plus vraisemblable qu'un anion sulfonate $R'_F SO_3^-$ participe à cette étape, selon un mécanisme du type SN_2 , conduisant directement au produit.



En faveur de cette hypothèse, il faut noter qu'un mécanisme analogue a été évoqué pour expliquer les résultats stéréochimique obtenus lors de l'oxydation anodique d'iodures d'alkyles hydrogénés primaires dans l'acétonitrile.¹⁴

Outre cette électrolyse directe qui, en toute état de cause, est responsable des résultats voltampérométriques et de l'initiation de la réaction, il fallait aussi considérer la possibilité d'intervention d'un processus indirecte passant par l'intermédiaire de l'oxydation de l'iode libéré lors de la formation du produit. Un mécanisme de ce genre fut mis en évidence dans le cas de l'oxydation anodique des iodures d'alkyles dans l'acétonitrile.¹⁵ Il peut être représenté par le schéma ci-dessous, où " $I^{\cdot+}$ " serait sous forme de sulfonate $R'_F SO_3 I$ covalent.¹⁶



Une solution d'iode dans FSO_3H préoxydée à courant constant réagit effectivement sur l'iodure $C_6F_{13}I$, mais avec un rendement électrique faible (27%). Ce mauvais rendement est en contradiction avec les résultats présentés dans le Tableau 1. Il permet de conclure que si l'oxydation indirecte est possible, ce ne doit pas être le processus prédominant. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que l'iode ne s'oxyde pas électrochimiquement en I^+ , mais en $I_2^{\cdot+}$ puis en I_2^{3+} ¹⁷ et qu'il est probable que seul I_2^{3+} soit réactif vis-à-vis des composés iodoperfluorés. Par contre, la formation de $I_2^{\cdot+}$ non réactif au cours de l'oxydation anodique des $R'_F I$ est en accord avec l'apparition d'une coloration verte et l'observation dans certains cas de valeurs de " n " nettement supérieures à 1 (Tableau 1).

Tableau 1. Electrolyse de $R_F I$ dans les acides $R'_F SO_3 H$

$R_F I$	Solvant (a)	E (V)	$n^{(c)}$ (F/mole)	Produit	Rdt (%)	E_b ($^{\circ}C$)
C_2F_5I	$C_2F_5SO_3H$	(b)	1,3	$C_2F_5SO_3C_2F_5$	65	65
C_4F_9I	$C_4F_9SO_3H$	(b)	1,2	$C_4F_9SO_3C_4F_9$	88	141
$C_6F_{13}I$	FSO_3H	(b)	1,5	$FSO_3C_6F_{13}$	85	115
"	CF_3SO_3H	(b)	1,7	$CF_3SO_3C_6F_{13}$	92	128
"	$C_2F_5SO_3H$	(b)	1,6	$C_2F_5SO_3C_6F_{13}$	98	144
"	$C_4F_9SO_3H$	(b)	1,5	$C_4F_9SO_3C_6F_{13}$	81	173
$C_{12}F_{25}I$	$C_4F_9SO_3H$	(b)	1,6	$C_4F_9SO_3C_{12}F_{25}$	86	(53) ^d
$C_6F_{13}C_2H_4I$	CF_3SO_3H	(b)	1,1	$CF_3SO_3C_2H_4C_6F_{13}$	98	201
$I(CF_2)_4I$	FSO_3H	(e) 1,68	1,8	$FSO_3(CF_2)_4I$	68	135
"	"	(b)	3,4	$FSO_3(CF_2)_4O_3SF$	70	133
"	$C_4F_9SO_3H$	(e) 1,80	1,6	$C_4F_9SO_3(CF_2)_4I$	74	189
"	"	(b)	2,9	$C_4F_9SO_3(CF_2)_4SO_3C_4F_9$	78	229

a/ - L'électrolyte est constituée d'une solution 0,2M de sel de sodium ou potassium de l'acide solvant.

b/ - Electrolyse à courant constant.

c/ - Quantité de courant utilisée par mole de $R_F I$ de départ.

d/ - Fusion.

e/ - Electrode de référence : $Cu/(R'_F SO_3)_2Cu$.

CONCLUSION

L'utilisation d'acide perfluoroalcanesulfoniques comme solvant d'électrolyse permet l'oxydation anodique directe des iodoperfluoroalcanes. Il s'agit d'un transfert monoélectronique suivi d'une réaction chimique très rapide qui conduit aux esters sulfoniques perfluorés $R_F SO_3 R'_F$. Bien qu'il ne soit pas possible d'éliminer complètement l'intervention d'un processus indirecte due à l'oxydation de l'iode libéré par la formation du produit, il ne semble pas qu'un tel mécanisme participe de façon prédominante à la réaction.

Les résultats obtenus ici confirment les propriétés avantageuses des acides perfluoroalcanes sulfoniques comme milieux pour réaliser des oxydations sélectives. D'autres applications feront l'objet de publications ultérieures.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits. Les acides FSO_3H et CF_3SO_3H sont les produits commerciaux (Aldrich et 3M) bidistillés. Les acides F_3SO_3H et $C_4F_9SO_3H$ sont préparés selon la méthode déjà

décrite.¹⁸ Les composés iodés sont fournis par la Société Ugine Kuhlmann.

Voltampérométrie. Cette étude est effectuée sous atmosphère d'azote dans une cellule de pyrex de 10 cm³, équipée d'une électrode tournante de platine poli de 3.14 mm² de surface (Tacussel FDI). La contre électrode est constituée d'une spirale de platine. L'électrode de référence est séparée de la cellule par un verre fritté. Il s'agit d'un fil de cuivre plongeant dans l'acide sulfonique saturé en sel cuivrique du même acide, préparé selon la méthode décrite.¹⁹

Les courbes intensité-potentiel sont obtenues grâce à un polarographe Tacussel PRG5, couple à une table traçante Ifelec 2025C.

Pour la voltamétrie cyclique, le polarographe est piloté par un générateur de signaux Tacussel GSTP3 et les courbes sont visualisées sur un oscilloscope à mémoire Tektronix 5103N.

Electrolyses préparatives. Elles sont réalisées dans une cellule cylindrique verticale thermostatée de 40 cm³. Le compartiment cathodique est constitué d'une cartouche filtrante en verre fritté No. 4 (ϕ ext. = 13 mm). L'anode est une toile de platine cylindrique entourant le compartiment cathodique. La cathode est un serpentín de platine. Pour les électrolyses sous potentiel contrôlé, l'électrode de référence est identique à celle utilisée en voltampérométrie. L'électrolyte est constituée de l'acide sulfonique considéré.

Tableau 2. Spectres RMN des produits purs.^{a,b}

80,0	113,3	84,8	87,0
CF ₃ - CF ₂ - SO ₃ - CF ₂ - CF ₃			
7,7			
81,3	126,4 ^c	120,8	108,0
CF ₃ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - SO ₃ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₃			
9,2			
-51,0	83,1	125,0	122,1
F - SO ₃ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₃			
8,4			
74,1	79,2	124,8	122,1
CF ₃ - SO ₃ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₃			
5,6			
79,7	113,2	78,8	124,8
CF ₃ - CF ₂ - SO ₃ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₃			
7,3			
81,4	126,3	120,5	108,1
CF ₃ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - SO ₃ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₃			
8,5			
81,4	125,8	120,3	107,6
CF ₃ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - SO ₃ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - (CF ₂) ₇ - CF ₂ - CF ₃			
8,5			
74,9	(5,00)	(2,93)	113,5
CF ₃ - SO ₃ - CH ₂ - CH ₂ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₃			
0			
-51,3	82,3	123,0	112,3
F - SO ₃ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - I			
9,5			
-50,7	82,8	124,0	
(F - SO ₃ - CF ₂ - CF ₂) ₂			
8,5			
80,5	125,5	120,2	107,3
CF ₃ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - SO ₃ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - I			
8			
81,0	125,9	120,4	107,5
(CF ₃ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - SO ₃ - CF ₂ - CF ₂) ₂			
8			
81,0	125,9	120,5	107,6
(CF ₃ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - SO ₃ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂ - CF ₂) ₂			
8			

a/ Déplacements chimiques du fluor $\phi_{\text{CCL}_3\text{F}}$ (en ppm), déduits de $\phi_{\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}}$ (ext.) selon la formule $\phi_{\text{CCL}_3\text{F}} = \phi_{\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}}(\text{ext.}) + 76,5$.

Déplacements chimiques du proton $\delta_{\text{Me}_4\text{Si}}$ (ext.) entre parenthèses.

b/ Seules les constantes de couplage F-F (en Hertz) à travers le groupement SO₃ sont indiquées ici. Les autres constantes F-F correspondent à celles généralement observées pour les composés perfluorés linéaires. $J_{\text{F-C-C-F}} = 0 \text{ Hz}$; $J_{\text{F-C-C-C-F}} = 10$ à 13 Hz; $J_{\text{F-C-C-C-C-F}} = 2$ à 3 Hz.

c/ Attributions alternatives possibles.

additionné de 0,2M de son sel de sodium (potassium avec FSO₃H). 5 cm³ et 25 cm³ de cette solution sont introduits respectivement dans les compartiments cathodique et anodique. Pour chaque électrolyse, 10 g de composé iodoperfluoré sont ajoutés dans le compartiment anodique agité par un barreau aimanté. Les iodures de départ, ainsi que les esters formés sont solubles dans les acides, excepté C₆F₁₃I dans FSO₃H pour lequel la solubilité très faible est toutefois suffisante pour l'électrolyse. Dans ce cas là, l'ester formé FSO₃C₆F₁₃ est aussi insoluble dans l'acide, et peut être récupéré directement par décantation.

L'alimentation électrique est fournie par un potentiostat Tacussel PRT 40-IX, et les coulométries sont effectuées grâce à un intégrateur de courant Tacussel IG5N. Les intensités utilisées se situent entre 50 et 300 mA, sous des tensions variant entre 5 et 40 V.

Au cours de l'électrolyse, le milieu réactionnel passe du brun au vert avec, parfois, apparition d'un précipité. Cette observation est à mettre à l'actif de la formation d'ions I₂^{1,7}.

L'avancement de l'électrolyse est suivie en RMN du fluor (Varian T60). Lorsque tout le composé iodé de départ est consommé, l'électrolyse est arrêtée. L'anolyte est versé goutte

à goutte dans un mélange eau et glace. L'iode libéré est réduit par du thiosulfate et le produit est récupéré par décantation. Après lavage à l'eau, séchage par sulfate de magnésium et filtration, les esters liquides sont distillés sous pression atmosphérique (Tableau 1), tandis que l'ester solide est purifié par sublimation sous vide.

Les produits sont caractérisés par leurs spectres de RMN (Varian EM 390), de masse et leur analyse centésimale. Les spectres RMN sont présentés dans le Tableau 2. Les spectres de masse ne présentent pas le pic correspondant à la masse molaire, mais ceux caractéristiques des chaînes perfluorées R_f²⁰ ainsi que le pic correspondant à R_fSO₃⁺. Les dosages du carbone et du fluor correspondent aux valeurs calculées à $\pm 0,2\%$.

Réactivité de l'iode préoxydé. 1,14 g (4,5 mmoles) d'iode sont oxydés à courant constant dans 10 cm³ d'électrolyte FSO₃H-FSO₃K (0,2 N). La solution brune vire au vert avec apparition de précipité et l'électrolyse est arrêtée après 1 passage de 870 Cbs (9 mFaraday). 2 cm³ (9 mmoles) de C₆F₁₃I sont alors ajoutés et agités à 25 °C pendant 2 heures sans que la coloration verte et le précipité disparaissent. Après un traitement de l'anolyte identique à celui décrit

recédemment, le produit obtenu par décantation est analysé par RMN du fluor: 27% du composé iodé de départ a été transformé en ester.

Hydrolyse des esters

(a) *Esters perfluorés*. L'ester (5 mmoles) est ajouté à 10 cm³ d'une solution aqueuse de soude 10 N, agité et porté à reflux pendant 15 minutes. Après acidification à l'acide chlorhydrique, le produit isolé par décantation (rendement 0 à 95%) est caractérisé par son spectre RMN et son spectre de masse (pics $[M]^+$, $[M-F]^+$, $[M-CO_2H]^+$).

(b) $CF_3SO_3C_2H_4C_6F_{13}$. 2,5 g d'ester sont traités dans les mêmes conditions qu'en (a). 1,6 g de produit sont isolés. Il s'agit d'un mélange d'alcool $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (33%), l'éther $(C_6F_{13}CH_2CH_2)_2O$ (35%) et d'oléfine $C_6F_{13}CH=CH_2$ (31%) identifié par comparaison en C.P.V. Girdel 3000, colonne au trifluoropropyl-silicone) et RMN du fluor et du proton avec des échantillons fournis par la société Ugine Kuhlmann.

Réaction de couplage de $C_4F_9SO_3(CF_2)_4I$. 2,03 g (3,2 mmoles) de iodure sont ajoutés à une suspension de 0,30 g de zinc (4,6 mmoles) dans un mélange de 1,03 g d'anhydride acétique (10 mmoles) et 2 ml de chlorure de méthylène. Après 1 h de reflux, le mélange réactionnel est détruit à l'eau glacée. La phase inférieure (1,4 g; rdt. = 88%) est le produit de couplage $C_4F_9SO_3(CF_2)_4O_3SC_4F_9$ (Eb = 255–258°), caractérisé par son spectre RMN du fluor (Tableau 2) et son analyse centésimale.

Remerciements.—Nous remercions le C.N.R.S. pour son aide financière (A.T.P. 3804) et la société Ugine Kuhlmann pour la fourniture des produits fluorés de départ.

REFERENCES

- ¹Voir les références citées par H. Blancou, P. Moreau et A. Commeyras, *Tetrahedron* **33**, 2061 (1977).
- ²P. Calas, P. Moreau et A. Commeyras, *J. Electroanal. Chem.* **78**, 271 (1977); P. Calas et A. Commeyras, *Ibid.* **89**, 363 (1978).
- ³M. Hauptschein et M. Braid, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2500 et 2505 (1961).
- ⁴Allied Chemical Corp. Brit. Pat. 1.143.163 (1969) (*Chem. Abs.* **71**, 49318 (1969)); W. Rudolph, J. Massonne et K. H. Fazniewsky, Ger. Offen. 2.207.177 (1973) (*Chem. Abs.* **79**, 136512 (1973)).
- ⁵W. A. Severson et T. J. Brice, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2313 (1958).
- ⁶J. Verastegui, G. Durand et B. Tremillon, *J. Electroanal. Chem.* **54**, 269 (1974).
- ⁷A. Germain, P. Ortega, A. Commeyras, *Nouv. J. Chim.* **3**, 415 (1979).
- ⁸A. Germain, A. Commeyras, *J.C.S. Chem. Comm.* 118 (1978).
- ⁹J. M. Shreeve et G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4521 (1961), C. T. Ratcliffe et J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **3**, 631 (1964), J. J. Delfino et J. M. Shreeve, *Ibid.* **5**, 308 (1966); C. G. Krespan, *J. Fluorine Chem.* **2**, 173 (1972/1973); R. L. Kirchmeier et J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **12**, 2886 (1973).
- ¹⁰R. E. Nofle et G. H. Cady, *Ibid.* **4**, 1010 (1965); G. A. Olah et T. Ohyama, *Synthesis* 319 (1976); Y. Kobayashi, T. Yoshida et I. Kumadaki, *Tetrahedron Lett.* 3865 (1979).
- ¹¹R. E. Banks, *Fluorocarbons and their derivatives*, McDonald, London, p. 165 (1970).
- ¹²A. L. Henne, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5750 (1953).
- ¹³G. A. Olah et Y. K. Mo, *Adv. Fluorine Chem.* (Edited by J. C. Tatlow, R. D. Peacock et H. H. Hyman), vol. 7, p. 69 (1973).
- ¹⁴A. Laurent, E. Laurent et R. Tardivel, *Tetrahedron* **30**, 3423 et 3431 (1974).
- ¹⁵L. L. Miller et B. F. Watkins, *Tetrahedron Lett.* 4495 (1974).
- ¹⁶F. Aubke et D. D. Desmarteau, *Fluorine Chem. Rev.* (Edited by P. Tarrant), vol. 8, p. 73. Marcel Dekker, New York (1977).
- ¹⁷G. Adhami et M. Herlem, *J. Electroanal. Chem.* **26**, 363 (1970).
- ¹⁸H. Blancou, P. Moreau et A. Commeyras, *J.C.S., Chem. Comm.* 885 (1976).
- ¹⁹J. Goubeau et J. B. Milne, *Can. J. Chem.* **45**, 2321 (1967).
- ²⁰R. J. Majer, *Adv. Fluorine Chem.* (Edited by J. C. Tatlow, R. D. Peacock et H. H. Hyman), vol. 2, p. 55 (1961).