

Received: August 5, 1975

PERFLUORDICARBONSÄUREN, VI [1]

DARSTELLUNG DER PERFLUORPYRIDIN-2,3-DICARBONSÄURE
DURCH OXIDATION VON PERFLUORCHINOLIN

P. SARTORI, K. AHLERS und H.J. Frohn

Fachbereich 6/Chemie, Gesamthochschule Duisburg
41 Duisburg, Bismarckstrasse 81 (Bundesrepublik Deutschland)

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Oxidation von Perfluorchinolin mit 98%iger Salpetersäure entstehen neben Perfluorpyridin-2,3-dicarbonensäure (V) 2,3,4,6,7-Pentafluor-5,8-dioxo-5,8-dihydro-chinolin (IV) und 3,4,5,6,7,8-Hexafluor-2-oxo-1,2-dihydro-chinolin (VIa).

SUMMARY

The oxidation of perfluoroquinoline with nitric acid (98%) yields perfluoropyridine-2.3-dicarboxylic acid (V) besides 2.3.4.6.7-pentafluoro-5.8-dioxo-5.8-dihydro-quinoline (IV) and 3.4.5.6.7.8-Hexafluoro-2-oxo-1.2-dihydro-quinoline (VIa).

EINLEITUNG

Perfluoraromatische ortho-Dicarbonensäuren lassen sich durch Oxidation von perfluorierten kondensierten Aromaten erhalten. So liefert Perfluornaphthalin bei der Oxidation mit Salpetersäure Perfluorpthalsäure [2]. In schlechteren Ausbeuten kann man Perfluorisoquinolin mit Kaliumpermanganat in Aceton zur Perfluorpyridin -3,4-dicarbonensäure oxidativ abbauen [3]. Da beim Perfluorisoquinolin der carbocyclische Ring

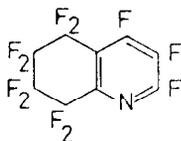
unter Erhaltung des heterocyclischen Ringes oxidiert wird, ist es naheliegend, die Oxidation von Perfluorchinolin mit der Möglichkeit zur Darstellung von Perfluorpyridin-2,3-dicarbon-säure zu untersuchen.

DISKUSSION

Der Chlor-Fluor-Austausch von Heptachlorchinolin

Nach Musgrave et al. [3] stellt man Heptafluorchinolin (I) aus Heptachlorchinolin her. Dieses wird durch Chlorierung von Chinolin mit elementarem Chlor und anschließende Chlorierung mit Phosphorpentachlorid im Autoklaven dargestellt. Der Chlor-Fluor-Austausch von Heptachlorchinolin mit Kaliumfluorid im Autoklaven liefert neben Heptafluorchinolin nicht vollständig ausgetauschte Chlor-Fluor-Chinoline: 3-Chlorhexafluorchinolin (II), Dichlorpentafluorchinolin und Trichlortetrafluorchinolin. Beim Monochlorhexafluorchinolin wurde die Position des Chloratoms aus MS- und ^{19}P -NMR-Daten in Position 3 bestimmt. Das für den carbocyclischen Ring charakteristische Fragment $m/e = 148$ (C_6F_4^+) wird mit dem ihm typischen Abbaumuster gefunden. Bei tiefstem Feld erscheint das Fluoratom in Position 2. Die Besetzung der Position 4 durch ein Fluoratom wird durch die typische peri-Kopplung $J(4,5) = 62$ Hz ausgewiesen.

Bei längeren Austauschzeiten trat ein weiteres Reaktionsprodukt als eine stechend riechende, farblose Flüssigkeit auf die aufgrund spektroskopischer Daten folgende Struktur aufwies:



(III)

Im Massenspektrum beobachtet man das Molekülion bei $m/e = 331$ in der höchsten Intensität. Für den Abbau von vier CF_2 -Gruppen weist das Massenspektrum metastabile Übergänge aus: $m^*/e = 238,5$ und $m^*/e = 190$ entsprechen

Fragmentierungen $331 \rightarrow 281$ ($M-CF_2$) und $281 \rightarrow 231$ ($C_8F_9N^+-CF_2$); m^*/e 141,8 und $m^*/e = 94,8$ dem weiteren Abbau $231 \rightarrow 181$ ($C_7F_7N^+-CF_2$) und $181 \rightarrow 131$ ($C_6F_5N^+-CF_2$).

Beim Vergleich der ^{19}F -NMR-Daten von Perfluorpyridin [4], Perfluorchinolin [3] und perfluorierten Cyclohexen-derivaten [5] mit dem hier gefundenen Spektrum ergibt sich der folgende Zuordnungsvorschlag:

TABELLE 1

^{19}F -NMR-Spektrum von (III)

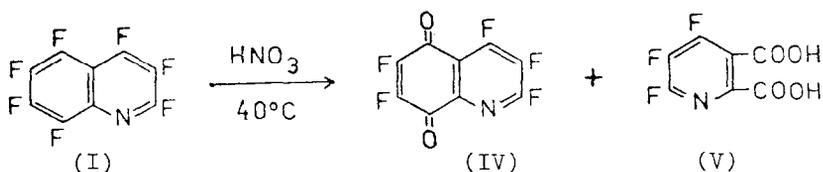
δ (ppm)	rel. Int.	Zuordnung
69,1	1	F ₂
108,7	2	} F _{5,8}
113,3	2	
118,8	1	F ₄
137,9	2	} F _{6,7}
138,9	2	
157,9	1	F ₃

Oxidation von Heptafluorchinolin

Die Oxidation von Heptafluorchinolin wurde mit verschiedenen Oxidationsmitteln (CrO_3 , $KMnO_4$) durchgeführt, von denen nur bei Anwendung rauchender Salpetersäure (98%) definierte Oxidationsprodukte entstanden. Mit Salpetersäure gelang schon früh die Spaltung des unfluorierten Chinolinsystems zur Pyridin-2,3-dicarbonsäure [6]. Bei der Oxidation von Perfluorchinolin sind prinzipiell zwei aromatische Dicarbonsäuren als Reaktionsprodukte möglich: bei oxidativer Spaltung des carbocyclischen Ringes die Perfluorpyridin-2,3-dicarbonsäure; bei oxidativer Spaltung des Pyridinringes eine in ortho-Stellung substituierte Tetrafluorbenzoesäure.

Bei milden Oxidationsbedingungen ($40^\circ C$) konnte neben Perfluorpyridin-2,3-dicarbonsäure (V) das 2,3,4,6,7-Pentafluor-5,8-dioxo-5,8-dihydro-chinolin (IV) als Zwischenprodukt der Oxidation isoliert werden. (IV) ist ein schwach gelb gefärbter

Festkörper, der sublimierbar ist und oberhalb 260°C unter Zersetzung schmilzt.



Das IR-Spektrum zeigt neben den für perfluorierte aromatische Verbindungen typischen C=C-Absorptionen bei 1623, 1586, 1500 und 1464 cm^{-1} eine scharfe Bande bei 1698, die der C=O-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Das Massenspektrum bestätigt die Molekülgröße durch das Molekülion $m/e = 249$ in hoher Intensität. Für die zweifache Abspaltung von CO lassen sich zwei metastabile Übergänge zuordnen bei $m^*/e = 196,1$ bzw. 168,5. Interessant ist das Fehlen des Fragmentes $m/e = 148$, welches für den perfluorierten carbocyclischen Ringteil charakteristisch ist. Mit hoher Intensität tritt hingegen das für den perfluorierten heterocyclischen Ringteil typische Fragment bei $m/e = 131$ auf. Eine ortho-chinoide Struktur mit zwei Carbonylgruppen in Position 5 und 6 oder in Position 7 und 8 konnte durch das ^{19}F -NMR-Spektrum ausgeschlossen werden. Es zeigt 5 Signalgruppen mit folgender Zuordnung:

TABELLE 2

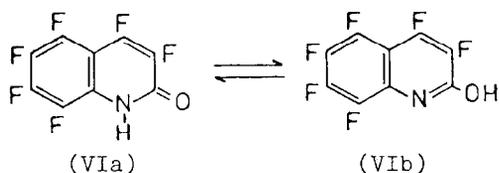
^{19}F -NMR-Spektrum von (IV) (Acetonlösung, 50°C)

δ (ppm)	rel.Int.	Zuordnung	Kopplungen (Hz)
74,9	1	2	J(3,4):17,0
124,1	1	4	J(2,3):24,8
144,7	1	} 6,7	J(2,4):28,9
145,9	1		J(6,7): 8,0
158,5	1	3	

Entsprechend der para-chinoiden Struktur fehlt die peri-Kopplung J(4,5). Bei 144,7 und 145,9 ppm erscheinen die beiden Fluoratome am para-chinoiden Ring [7].

Längere Reaktionszeiten bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen verschieben den Produktanteil zugunsten der Dicarbonsäure (V). Setzt man direkt das Chinon (IV) mit Salpetersäure unter gleichen Bedingungen um, so entsteht als Produkt (V); d.h. die Oxidation von (I) mit Salpetersäure bei 40°C läuft über das Zwischenprodukt (IV) zur Dicarbonsäure (V).

Steigert man im System Heptafluorchinolin - Salpetersäure die Reaktionstemperatur auf 70°C, so kann man 3,4,5,6,7,8-Hexafluor-2-oxo-1,2-dihydro-chinolin (VIa) als gelben Feststoff (Zers. 209-211°C) isolieren.



(VIb) wurde bereits von Chambers et.al [8] durch Reaktion von (I) mit Schwefelsäure dargestellt. Die Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von (VIb) mit Diazomethan lassen sich durch ein tautomeres Gleichgewicht zwischen (VIa) und (VIb) erklären [9].

Im Massenspektrum erscheint das Molekülion $m/e = 253$ mit der höchsten Intensität. Metastabile Übergänge bei $m^*/e = 200,1$ und $m^*/e = 188,6$ sind der Abspaltung von CO und F aus dem Molekülion zuzuordnen. Das Vorliegen der Fragmente $m/e = 148$ und das Fehlen des Fragmentes $m/e = 131$ sind charakteristisch für einen perfluorierten carbocyclischen

TABELLE 3

^{19}F -NMR-Spektrum von (VIa) (Acetonlösung, 50°C)

δ (ppm)	rel. Int.	Zuordnung	Kopplung (Hz)
137,1	1	4	J(4,5):52
150,6	1	5	
157,7	1	-	
159,8	2	-	
168,7	1	-	

und nicht perfluorierten heterocyclischen Teil des Chinolinsystems. Im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtet man keine Resonanz bei ca. 70-80 ppm; der typischen Absorptionsanlage eines Fluoratoms in Position 2 im Chinolinsystem.

Der in Position 2 gebundene Sauerstoff bedingt im IR-Spektrum eine niedrig liegende C=O-Valenzschwingung bei 1662 cm^{-1} .

Bei 3170 , 2990 und 2870 cm^{-1} erscheinen breite Absorptionsbanden, charakteristisch für N-H/ O-H-Valenzschwingungen.

Perfluorpyridin-2,3-dicarbonsäure und deren Anhydrid

Bei der Oxidation von Heptafluorchinolin mit Salpetersäure bei 40°C wurde ein Gemisch aus (IV) und (V) erhalten, in dem ein zusätzliches Vorkommen einer in ortho-Stellung substituierten Tetrafluorbenzoesäure auszuschließen ist. (V) läßt sich aus dem gemischten Oxidationsprodukt mit Wasser herauslösen. Da physikalische Reinigungsmethoden mit starken Substanzverlusten (Zers.) verbunden waren, wurde zur Isolierung der Umweg über das Anhydrid mit nachfolgender Hydrolyse gewählt.

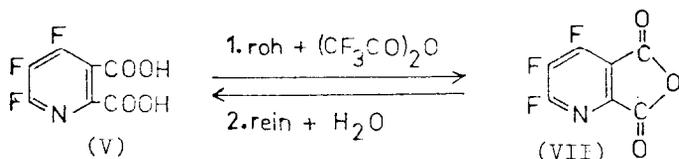


TABELLE 4

^{19}F -NMR von (V)^a und (VII)^b

Verbindung	δ (ppm)	Position	Kopplung(Hz)
$\text{C}_7\text{H}_2\text{F}_3\text{NO}_4$ (V)	83,1	6	J(4,5):18,3
	124,4	4	J(4,6):22,6
	160,6	5	J(5,6):24,0
$\text{C}_7\text{F}_3\text{NO}_3$ (VII)	70,9	6	J(4,5):17,0
	120,9	4	J(4,6):29,6
	155,0	5	J(5,6):21,2

^a in Aceton; ^b in Dioxon

Perfluorpyridin-2,3-dicarbon säure (V) ist ein weißer Festkörper, der sich bei 165°C zersetzt und in wässriger Lösung eine stark saure Reaktion zeigt. Durch CO₂ Abspaltung liefert das Molekülion m/e = 221 das intensivste Fragment m/e = 177. Aus diesem wird nacheinander OH und CO abgespalten, was durch die metastabilen Übergänge m*/e = 144,6 und m*/e = 108,9 im Massenspektrum belegt wird. (V) und (VIII) zeigen in den ¹⁹F-NMR-Spektren 3 Signalgruppen gleicher Intensität.

Das Anhydrid der Perfluorpyridin-2,3-dicarbon säure (VII) ist ein farbloser Festkörper, der bei 95°C schmilzt und leicht sublimierbar ist; es hydrolysiert schon an der Luft zur Säure. Im IR-Spektrum kennzeichnen die Absorptionsbanden bei 1882 und 1800 cm⁻¹ die C=O-Valenzschwingungen eines cyclischen Anhydrids. Parallel zur Säure (V) zeigt das Decarboxylierungsfragment m/e = 159 im Massenspektrum von (VII) die höchste Intensität. Wie bei der Säure (V) und allen anderen 2,3-disubstituierten Perfluorpyridinderivaten beobachtet man das relativ intensive Fragment m/e = 131 (C₅F₃N⁺).

EXPERIMENTELLES

Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen mit einem Gitterspektrometer 157 der Fa. Perkin-Elmer u. Co., Überlingen aufgenommen. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Gerät JNM-C-60 HL der Fa. Jeol. Die angegebenen Werte für die chemische Verschiebung sind gemessen mit C₄Cl₄F₄ (extern) und umgerechnet auf CFCl₃. Massenspektren wurden mit einem Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT aufgenommen. Die analytische Gaschromatographie erfolgte mit den Geräten der Fa. Perkin-Elmer, Fraktometer F6/2TF und 3920 mit Siliconfett DC als Säulenfüllung. Die präparative Trennung im Gaschromatographen wurde durchgeführt mit dem Gerät APG 402 Fa. Dr. Hupe Apparatebau, Karlsruhe an einer Säule mit Siliconfett, 4 bis 8 m, Durchmesser 3 cm, Trägergas N₂. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Chlor-Fluor-Austausch von Heptachlorchinolin

Bei einem typischen Ansatz wurden 70g (0,189 mol) Heptachlorchinolin mit 180 g (3,10 mol) getrocknetem KF innig vermischt und in einem 500 ml Autoklaven 24 Stunden bei 80°C unter Vakuum getrocknet. In drei Stunden wurde auf 490°C hochgeheizt und die Temperatur sieben Stunden gehalten. Dabei trat ein Druck von 8 - 12 bar auf. Nach beendeter Reaktion wurden die gasförmigen Reaktionsprodukte aus dem Autoklaven abgezogen. Gesamtmenge 42 g. Die fraktionierte Destillation ergab 32,8 g Heptafluorchinolin (I), 5,2 g Chlorfluorchinoline und 2,6 g (III). Die Ausbeute an(III) wurde durch Verlängerung der Reaktionszeit erheblich gesteigert. Bei einer Austauschzeit von 96 Stunden war die Gesamtausbeute 25 g, bestehend aus 51 % (III) und 49% (I).

(a) Perfluor-5,6,7,8-tetrahydro-chinolin (III)Kp. 158°C, n_D^{20} 1,3785C₉F₁₁N (331,1) Ber.: C 32,67; N 4,23% Gef.: C 32,5; N 4,4%

IR.: 1636 st, 1608 st, 1511 sst, 1475 st, 1455 schl, 1405 st, 1355 schl, 1338 st, 1310 schl, 1290 st, 1262 m, 1250 schl, 1231 st, 1206 schl, 1184 sst, 1159st, 1136 st, 1121 schl, 1052 m, 1031 st, 974 sst, 863 m, 802 st, 786 st, 729 w, 714 w, 663 cm⁻¹ w.

MS.: 332 (21), 331 (100), 312 (79), 285 (6), 282 (7), 281 (57), 263 (5), 262 (55), 243 (7), 231 (84), 224 (16), 218 (6), 216 (20), 212 (21), 200 (7), 193 (10), 181 (42), 162 (16), 131 (50), 124 (9), 117 (17), 112 (15), 100 (8), 98 (4), 93 (15), 74 (4), 69 (45).

(b) 3-Monochlor-2,4,5,6,7,8-hexafluor-chinolin (II)

Aus einer höhersiedenen Fraktion des Chlor-Fluor-Austauschproduktes wurde durch präparative Gaschromatographie 3-Monochlor-2,4,5,6,7,8-hexafluor-chinolin (II) abgetrennt, Fp. 88°C. C₉ClF₆N (271,55) Ber.: C 39,81; Cl 13,06; N 5,16% Gef.: C 39,9; Cl 12,9% N 4,7%.

IR.: 1668 schl, 1659 st, 1645 schl, 1600 m, 1524 m, 1500 schl, 1480 st, 1462 schl, 1454 st, 1380 st, 1338 st, 1303 w, 1274 m, 1236 m, 1207 m, 1195 st, 1112 m, 1078 m, 1037 m, 898 st, 808 w, 795 m, 774 st, 716 w, 705 w, 654 cm^{-1} w.

MS.: In dem linienreichen Spektrum bestätigen Massenzahlen bei m/e 271 (100), 272 (41), 273 (59), 274 (26), und $m/2e$ 135,5 (38) die Summenformel. Metastabile Ionen entstanden durch Abspaltung eines Chloratoms m^*/e 205,5 (271 \rightarrow 236), weiterhin durch Abspaltung von CF bei m^*/e 212, 5 (271 \rightarrow 240) und von CF_2 bei m^*/e 146,6 (236 \rightarrow 186).

Oxidation von Heptafluorchinolin

(a) 2,3,4,6,7-Pentafluor-5,8-dioxo-5,8-dihydro-chinolin (IV)

Heptafluorchinolin (3g, 11,8 mmol) wurde in 30 ml rauchender Salpetersäure unter Rühren und Kühlung gelöst. Nach 1,5 Stunden bei 40° wurde die Lösung auf Eis gegossen und der ausgewaschene Niederschlag abgetrennt, neutralgewaschen und im Vakuum getrocknet. Die anschließende Sublimation bei 80°/10⁻² Torr lieferte 0,6 g (20 %) (IV) als schwach gelb gefärbtes Sublimationsprodukt, das sich oberhalb 260° zersetzte. $\text{C}_9\text{F}_5\text{NO}_2$ (249,1) Ber.: C 43,4; N 5,62 % Gef.: C 43,1; N 5,7%.

IR.: 1718 schl, 1698 sst, 1623 st, 1586 st, 1500 st, 1464 m, 1458 schl, 1398 w, 1382 w, 1349 m, 1337 m, 1258 st, 1163 st, 1078 st, 1057 w, 1023 m, 836 m, 755 m, 726 cm^{-1} w.

MS.: 250 (48) 249 (97), 231 (17), 222 (22), 221 (75), 203 (24), 194 (42), 193 (100), 174 (37), 162 (29), 159 (43), 148 (63), 143 (38), 140 (24), 132 (19), 131 (68), 129 (20), 125 (18), 124,5 (17), 124 (67), 117 (43), 112 (39), 110 (17), 105 (25), 100 (64), 98 (32), 95 (19), 93 (65), 90 (26), 86 (36), 81 (61), 79 (33), 74 (43), 71 (60), 69 (31), 62 (61), 57 (18), 55 (25), 31 (64), 28 (22).

(b) 3,4,5,6,7,8-Hexafluor-2-oxo-1,2-dihydro-chinolin (VIa)

Heptafluorchinolin (2 g, 7,8 mmol) wurden in 30 ml rauchender Salpetersäure bei Raumtemperatur gelöst und 1,5 h bei 70°C unter Rühren umgesetzt. Nach dem Abziehen der Salpetersäure im Vakuum blieb ein gelber Niederschlag (1,8g) zurück, aus dem durch Sublimation bei 90°C/10⁻² Torr 230 mg (12%) (VIa) erhalten wurde, F.p. 209-211°C (Zersetzung). C₉HF₆NO (253,1) Ber.: C 42,71; H 0,40 N 5,53% Gef.: C 42,8; H 0,9; N 5,9%.

IR.: 3170 w, 2990 m, 1695 schl, 1680 schl, 1662 st, 1645 schl, 1623 schl, 1567 w, 1539 m, 1515 st, 1504 schl, 1496 schl, 1468 st, 1441 m, 1408 w, 1387 st, 1342 w, 1323 w, 1298 m, 1267 m, 1227 st, 1196 w, 1158 w, 1099 w, 1084 w, 1065 m, 1003 st, 908 w, 840 schl, 820 st, 800 st, 759 w, 672 cm⁻¹ w.

MS.: 254 (21), 253 (100), 225 (34), 224 (21), 223 (11), 206 (26), 205 (11), 199 (3), 198 (36), 186 (7), 180 (22), 179 (20), 175 (7), 161 (7), 160 (3), 155 (9), 148 (11), 141 (6), 136 (4), 129 (4), 126,5 (6), 124 (7), 117 (13), 112,5 (24), 110 (5), 106 (3), 105 (5), 98 (6), 93 (13), 79 (6), 74 (6), 69 (15), 31 (16), 28 (9).

(c) 4,5,6-Trifluorpyridin-2,3-dicarbonsäureanhydrid (VII)

1,4 g des wasserlöslichen Oxidationsproduktes von Heptafluorchinolin und rauchender Salpetersäure wurden mit 15 ml Trifluoressigsäureanhydrid 15 Stdn. unter leichtem Rückfluß gehalten. Danach wurde überschüssiges Anhydrid abdestilliert. Aus dem verbliebenen Rückstand wurden durch Sublimation bei 50°C/10⁻² Torr 120 mg Anhydrid (VII) erhalten. Fp. 95 - 96°C. C₇F₃NO₃ (203,03) Ber.: C 41,04; N 6,90% Gef.: C 41,2; N 7,1%.

IR.: 1882 m, 1800 st, 1760 schl, 1724 w, 1708 w, 1692 w, 1658 w, 1623 st, 1550 schl, 1533 st, 1514 w, 1429 w, 1455 st, 1442 schl, 1388 m, 1365 w, 1343 m, 1287 st, 1260 w, 1198 schl, 1186 st, 1127 st, 1084 w, 1030 st, 1004 w, 923 st, 896 st, 808 w, 780 w, 747 st, 735 w, 708 cm⁻¹ m.

MS.: 204 (3), 203 (24), 184 (4), 160 (18), 159 (100), 140 (5),
 132 (13), 131 (95), 112 (14), 101 (4), 100 (63), 95 (5),
 93 (14), 86 (15), 81 (53), 79,5 (11), 78 (3), 74 (13), 71 (6),
 69 (11), 67 (3), 65,5 (10), 62 (29), 55 (14), 44 (6),
 32 (14), 31 (85), 29 (55).

(d) 4,5,6-Trifluorpyridin-2,3-dicarbon säure (V)

Ausgehend vom Anhydrid (VII) wurde durch Hydrolyse die Säure (V) erhalten. Bei Raumtemperatur löste sich das Anhydrid unter stark saurer Reaktion in Wasser auf und lieferte nach dem schonenden Abziehen des Wassers quantitativ die Säure, Fp 165 - 168°C (Zersetzung). $C_7H_2F_3NO_4$ (221,09)
 Ber.: C 38,03; H 0,91; N 6,34% Gef.: C 37,8; H 1,4; N 5,8%.
 Neutralisationsäquivalent: Ber.: 110,5 g/mol Gef.: 111,3 g/mol

IR.: 3100 st, 2940 schl, 2700 w, 2370 w, 1756 st, 1728 st,
 1692 schl, 1658 w, 1638 m, 1598 st, 1504 st, 1470 m, 1428 st,
 1414 st, 1315 st, 1296 w, 1228 st, 1215 st, 1096 st, 1008 st,
 918 w, 902 w, 818 w, 795 w, 758 m, 745 w, 698 st, 682 cm^{-1} schl.

MS.: 222 (3), 221 (19), 204 (27), 178 (38), 177 (100),
 161 (15), 160 (69), 159 (65), 156 (38), 149 (7), 148 (11),
 140 (8), 134 (5), 133 (62), 132 (69), 131 (65), 129 (15),
 128 (42), 122 (11), 121 (46), 120 (26), 114 (10), 113 (23),
 112 (31), 108 (20), 106 (62), 105 (27), 101 (18), 100 (62),
 98 (11), 95 (15), 94 (27), 93 (62), 87 (19), 86 (23), 82 (62),
 81 (50), 79,5 (12), 76 (10), 75 (35), 74 (27), 71 (19),
 70 (20), 69 (31), 63 (21), 62 (35), 56 (21), 55 (27), 51 (15),
 45 (65), 44 (46), 43 (22), 31 (65), 28 (62), 18 (69), 17 (32).

DANKSAGUNG

Wir danken dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

LITERATUR

- 1 V. Mitteil.: P. Sartori und H.J. Frohn, Chem.Ber., 107 (1974) 1195
- 2 G.G. Yakobson, W.D. Shteingarts u. N.N. Voroszhov jr. Z. Obsh. chim. Obsc. im D.J. Mendeleeva, 9 (1964) 702
- 3 R.D. Chambers, M.Hole, W.K.R. Musgrave, R.A. Storey and B. Iddon, J. Chem. Soc., (1966) 2331
- 4 J. Lee and K.G. Orrell, J. Chem. Soc., (1965) 582
- 5 D.R. Sayers, R. Stephens and J.C. Tatlow, J. Chem. Soc., (1964) 3035
- 6 Wolfenstein, Bötters D.R.P. 194883
- 7 M. Hudlicky and H.M. Bell, J. Fluorine Chem., 5 (1975) 189
- 8 R.D. Chambers, M. Hole, B. Iddon, W.K.R. Musgrave and R.A. Storey, J. Chem. Soc., (1966) 2328
- 9 R.D. Chambers, M. Hole, W.K.R. Musgrave and R.A. Storey, J. Chem. Soc., (1967) 53