

Sauerstoffreiche Verbindungen

Bis(fluorformyl)trioxid, $\text{FC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{F}^{**}$

Holger Pernice, Michael Berkei, Gerald Henkel,
Helge Willner,* Gustavo A. Argüello, Michael L. McKee
und Thomas R. Webb

Professor P. J. Aymonino zum 75. Geburtstag gewidmet

Immer wieder stellt sich die Frage nach der maximalen Länge einer Sauerstoffkette oder der Stabilität und der Struktur von Molekülen mit langen Sauerstoffketten.^[1–4] Sicher ist, dass die

Stabilität von Verbindungen des Typs RO_xR mit steigendem x abnimmt – und damit auch die Zahl der untersuchten Verbindungen aus der jeweiligen Klasse. So gibt es bisher keine offenkettigen Polyoxide mit $x > 3$ und nur wenige offenkettige Trioxide, die umfassend charakterisiert sind. Nur von dem bei Raumtemperatur stabilen Trioxid $\text{CF}_3\text{OOOCF}_3$ ist die Struktur bekannt.^[5]

In der Substanzfamilie $\text{FC}(\text{O})\text{O}_x\text{C}(\text{O})\text{F}$ mit $x = 0–3$ sind die Moleküle mit $x = 0$ ^[6,7] und 2 ^[8,9] seit langem isoliert und gut untersucht. Nach ersten IR-spektroskopischen Hinweisen auf die Bildung von $\text{FC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{F}$ und $\text{FC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{F}$ bei der Photolyse von Oxalylfluorid in Gegenwart von Sauerstoff in einer IR-Langwegzelle^[10] konnten wir zunächst das stabile Fluorameisensäure-Anhydrid im präparativen Maßstab herstellen und charakterisieren.^[11]

Nachfolgend wird über die Synthese, Charakterisierung und Struktur von Bis(fluorformyl)trioxid berichtet, das auch als Anhydrid der unbekannten Peroxyfluorameisensäure aufgefasst werden kann. Es ist das zweite und einfachste Beispiel eines offenkettigen Acyltrioxids nach der Isolierung von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{OCF}_3$, dessen Struktur sich bisher nicht ermitteln ließ.^[12] Die Bildung von $\text{FC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{F}$ konnten wir bei der Synthese molarer Mengen an $\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ durch Umsetzung von CO mit F_2 und O_2 nach Lit. [13] nachweisen. Durch Gasphasenpyrolyse wurden aus $\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ FCO_2 -Radikale erzeugt und ihr Rotationspektrum vermessen.^[14]

Beim Umkondensieren des $\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ Rohprodukts an einer Vakuumapparatur fiel die wiederholte Bildung von Sauerstoff auf. In den gleichzeitig registrierten IR-Gasspektren verschwanden bei der Zersetzung schwache IR-Banden bei 530 und 798 cm^{-1} , wobei die restlichen IR-Banden des Produktgemischs sich kaum veränderten. Durch ständiges Abpumpen des leichter flüchtigen $\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ aus dem Produktgemisch bei -95°C wurde die neue Substanz isoliert. Nach dem schnellen Verdampfen eines kleinen Teils des so erhaltenen Rückstandes in eine evakuierte IR-Gasküvette wurde eine Druckzunahme um 50 % beobachtet. Simultan veränderten sich die IR-Spektren bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von 70 Sekunden. Als einzige IR-aktive Komponente verblieb in der IR-Küvette reines $\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ als Zersetzungsprodukt nach Gleichung (1).



Bereits diese Beobachtungen sprechen für das Vorliegen von $\text{FC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{F}$. Das IR-Spektrum von reinem $\text{FC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{F}$ ließ sich durch Subtraktion des Peroxidanteils von einem Referenzspektrum ermitteln. Es ist in Abbildung 1 zusammen mit dem Tieftemperatur-Raman-Spektrum wiedergegeben. In Tabelle 1 sind die beobachteten Fundamentalschwingungen den durch DFT-Rechnungen erhaltenen Schwingungswellenzahlen und -intensitäten gegenübergestellt. Von den 21 erwarteten Schwingungen wurden 18 zugeordnet. Besonders charakteristisch sind die O–O–O-Streckschwingungen bei ca. 800 und 900 cm^{-1} . Die gute Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Bandenpositionen ist ein weiterer Beweis für die Existenz

[*] Dipl.-Chem. H. Pernice, Dr. M. Berkei, Prof. Dr. G. Henkel,†
Prof. Dr. H. Willner*
Fakultät 4, Anorganische Chemie
Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
Lotharstraße 1, 47057 Duisburg (Deutschland)
E-mail: willner@uni-wuppertal.de

Prof. Dr. G. A. Argüello
INFIQC, Universidad Nacional de Córdoba
5000 Córdoba (Argentinien)

Prof. Dr. M. L. McKee, Prof. Dr. T. R. Webb
Department of Chemistry
Auburn University, AL 36849-5312 (USA)

[†] Aktuelle Adresse: Fachbereich C, Anorganische Chemie
Bergische Universität Wuppertal
42119 Wuppertal (Deutschland)
Fax: (+49) 202-439-2901

[††] Aktuelle Adresse: Department Chemie und Chemietechnik
Fakultät Naturwissenschaften
Universität Paderborn
33098 Paderborn (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (H.W.) gefördert. H.P., H.W. und G.A.A. danken dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) und der Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica für die im Rahmen des Austauschprogramms PROALAR zur Verfügung gestellten Reise-mittel.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

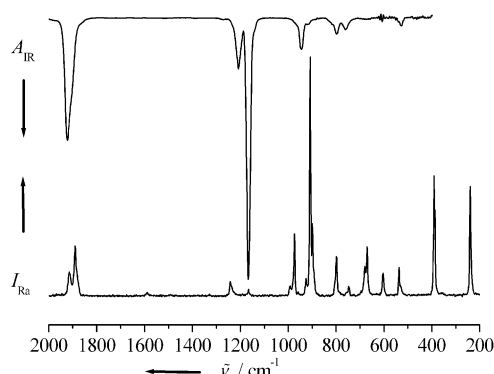


Abbildung 1. Oben: IR-Gasspektrum von FC(O)OOOC(O)F in Absorption ($p = 67$ Pa, $T = 25$ °C, optische Weglänge = 195 mm, 0.5 mm Si-Wafer als Fenster); unten: Tieftemperatur-Raman-Spektrum von festem FC(O)OOOC(O)F bei 196 °C.

Tabelle 1: Schwingungswellenzahlen [cm^{-1}] der Fundamentalschwingungen des energetisch günstigsten Rotamers des FC(O)OOOC(O)F-Moleküls (C_2) und ihre Zuordnung.

| IR (Gas, 25 °C) | $I^{[a]}$ | ber. ^[b] | $I^{[b]}$ | Raman (fest, −196 °C) | Zuordnung | angenäherte Beschreibung |
|-----------------|--------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|---------------|---|
| 1921.7 | 43.9 | 1954 | 89.7 | 1915 m | B, ν_{12} | $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ |
| | | 1960 | 5.8 | 1890 s | A, ν_1 | $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ |
| 1207.1 | 18.3 | 1196 | 21.8 | 1243 w | A, ν_2 | $\nu_s(\text{C}-\text{F})$ |
| 1167.1 | 100 ^[c] | 1155 | 100 ^[d] | 1166 vw | B, ν_{13} | $\nu_{as}(\text{C}-\text{F})$ |
| 1139sh | 4.3 | | | | ν_{13} | $\nu_{as}(\text{C}-\text{F})$ |
| 969sh | 2.1 | 992 | 0 | 974 s | A, ν_3 | |
| 944.9 | 11.4 | 948 | 17.8 | 926 m | B, ν_{14} | $\nu_{as}(\text{C}-\text{O})$ |
| 918.5 | 2.4 | 936 | 0.2 | 909 vs | A, ν_4 | $\nu_s(\text{O}-\text{O}-\text{O})$ |
| 797.2 | 5.9 | 818 | 14.2 | 798 s | B, ν_{15} | $\nu_{as}(\text{O}-\text{O}-\text{O})$ |
| 761.8 | 4.4 | 752 | 5.0 | | A, ν_5 | $\gamma_s(\text{oop}, \text{ip}, \text{FC}(\text{O})\text{O})$ |
| 755sh | | 747 | 1.9 | 748 w | B, ν_{16} | $\gamma_{as}(\text{oop}, \text{op}, \text{FC}(\text{O})\text{O})$ |
| | | 671 | 0 | 680 m | A, ν_6 | $\delta_s(\text{COO}, \text{OC}(\text{O}), \text{OOO})$ |
| 678.0 | 0.5 | 670 | 0.8 | 670 s | B, ν_{17} | $\delta_{as}(\text{COO}, \text{OC}(\text{O}))$ |
| | | 600 | 0 | 604 m | A, ν_7 | $\delta_s(\text{OOO})$ |
| 530.6 | 3.0 | 527 | 4.1 | 537 m | B, ν_{18} | $\delta_{as}(\text{C}(\text{O})\text{F})$ |
| | | 380 | 0 | 391 vs | A, ν_8 | |
| | | 376 | 0.2 | 387 s | B, ν_{19} | $\delta_{as}(\text{COO})$ |
| | | 218 | 0.1 | 241 vs | A, ν_9 | $\delta_s(\text{COO})$ |
| | | 158 | 0 | 177 w | B, ν_{20} | τ |
| | | 69 | 0 | | A, ν_{10} | $\tau(\text{C}-\text{O})$ |
| | | 63 | 0.2 | | B, ν_{21} | τ |
| | | 50 | 0.1 | | A, ν_{11} | $\tau(\text{O}-\text{O})$ |

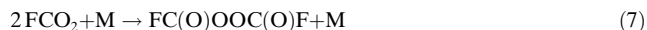
[a] Relative Intensitäten. [b] B3LYP-Basisatz 6–31 + G(d). [c] Absorptionsquerschnitt bei 1167.1 cm^{-1} : $685 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ pro Molekül. [d] Entspricht 852 km mol^{-1} .

von FC(O)OOOC(O)F. Schließlich konnte das Trioxid auch durch Umsetzen von CO/O₂-Gemischen mit O₂F₂ bei −120 °C neben OCF₂ und CO₂ erhalten werden.

Für die Bildung des Trioxids nehmen wir unter Berücksichtigung der kinetischen Messungen der Umsetzung von CO mit O₂/F₂-Gemischen^[15] folgenden Reaktionsablauf an (M = Stoßpartner): Im Gemisch CO/O₂/F₂ ist die Startreaktion (2) geschwindigkeitsbestimmend, bei der Umsetzung von CO/O₂ mit O₂F₂ dagegen die Reaktion (3).



Die nachfolgenden Reaktionen (4–7) verlaufen sehr schnell:



Das Produktverhältnis Trioxid [Gl. (6)] zu Peroxid [Gl. (7)] hängt empfindlich von der Temperatur ab, wobei die Ausbeute an Trioxid mit abnehmender Temperatur zunimmt. Thermisch zerfällt das Trioxid leicht monomolekular in Umkehrung seiner Bildungsreaktion (6), wie Matrixisolationsexperimente zeigten.^[16] Reines Trioxid reagiert mit

äquimolaren Mengen an NO₂ beim langsamen Auftauen zu dem bekannten FC(O)OONO₂.^[17]

Zur weiteren Charakterisierung wurden NMR-, UV- und Massenspektren aufgenommen sowie eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Wie Tabelle 2 zeigt, reihen sich die beobachteten NMR-Daten gut in die Serie der Verbindungen FC(O)O_xC(O)F ($x = 0–3$) ein. Die Kopplungen in den AA'XX'-Spinsystemen nehmen zwischen den FC(O)-Gruppen mit zunehmender O_x-Brückenlänge ab, sodass das Trioxid nur noch als AX-Spinsystem erscheint. Das UV-Spektrum ist dem von FC(O)OOC(O)F^[18] sehr ähnlich, wobei das Trioxid etwas höhere Absorptionsquerschnitte aufweist. Auch das Massenspektrum bei 70 eV Ionisationsenergie ist durch das Fragmentierungsmuster F₂CO⁺ (3), FCO₂⁺ (4), FCO⁺ (59), CO₂⁺ (100), O₂⁺ (32), CO⁺ (28) mit dem Vorliegen von FC(O)OOOC(O)F konsistent.

Bei der Aufbewahrung des Trioxids in evakuierten Glasampullen über Trockeneis bilden sich in mehreren Monaten Einkristalle mit einigen mm Kantenlänge. Beim weiteren Abkühlen der Kristalle auf −196 °C zerfallen sie infolge einer Phasenumwandlung. Daher wurden für die Struktur-

bestimmung kleine Kristalle in einem −85 °C kalten Stickstoffstrom auf einer Kupferplatte unter einem Mikro-

Tabelle 2: ¹⁹F- und ¹³C-NMR-Daten von FC(O)O_x(O)F ($x = 0–3$).

| | $\delta(^{19}\text{F})$ | $\delta(^{13}\text{C})$ | $J(\text{CF})$ | $ ^{(x+3)}J(\text{FF}) $ | $^{(x+2)}J(\text{CF})$ |
|------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|--------------------------|------------------------|
| FC(O)C(O)F ^[a] | +23.8 | +143.2 | −366.3 | 50.6 | +102.8 |
| FC(O)OC(O)F ^[a] | −10.6 | +136.0 | −293.8 | 34.6 | +12.6 |
| FC(O)OOC(O)F ^[a] | −34.1 | +142.3 | −301.1 | 3.8 | − |
| FC(O)OOOC(O)F ^[b] | −30.6 | +143.8 | −308.6 | − | − |

[a] Lit. [11]. [b] In CD₂Cl₂ bei 243 K. Chemische Verschiebungen in ppm bezogen auf internes CFCl₃ (¹⁹F) und CD₂Cl₂ bei 53.7 ppm (¹³C). Kopplungskonstanten in Hz.

skop in Glaskapillaren überführt,^[19] abgeschmolzen und schließlich auf dem Diffraktometer bei -123°C vermessen.

Im Kristall (Elementarzelle siehe Abbildung 2) entspricht das Fragment $\text{FC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{F}$ der asymmetrischen Einheit, und

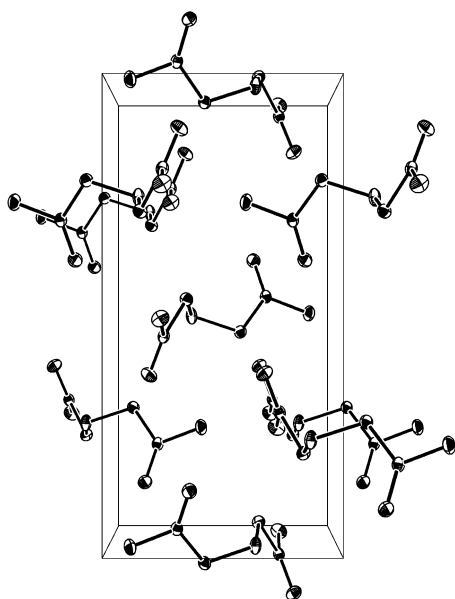


Abbildung 2. Durch Tieftemperatur-Röntgenbeugung erhaltene Struktur von $\text{FC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{F}$. Elementarzelle in [100]-Aufsicht.

das Molekül liegt in Form des stabilsten Konformers mit C_2 -Symmetrie vor. Im untersuchten Kristall ist nur eines der beiden möglichen (Rechtsschraube oder Linksschraube) *trans-syn-syn*-Konformere (die C-O-Bindungen *trans*- und die beiden C=O-Bindungen *syn*-ständig zur O_3 -Ebene) enthalten; er weist daher die chirale Raumgruppe $P4_32_12$ auf. Ähnliche Verbindungen wie $\text{CF}_3\text{OOOCF}_3$,^[5] $\text{CF}_3\text{S}_x\text{CF}_3$ ^[20] ($x = 2, 3$) und $\text{CCl}_3\text{S}_7\text{CCl}_3$ ^[21] kristallisieren dagegen in einem racemischen Gemisch aus Links- und Rechtsschrauben in nichtchiralen Raumgruppen. Der Vergleich der experimentellen Bindungslängen und -winkel zeigt eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten (Tabelle 3). Lediglich der COOO-Diederwinkel ist deutlich größer als der berechnete, vermutlich wegen Packungseffekten im Kristall. In Abbildung 3 (und in Tabelle S1 in den Hintergrundinforma-

Tabelle 3: $\text{FC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{F}$, *trans-syn-syn*: Abstände [Å], Winkel [°].

| | $\text{FC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{F}$ | | $\text{F}_3\text{COOOCF}_3$ |
|---------|--|--------------------------|-----------------------------|
| | Kristall | berechnet ^[a] | Kristall ^[b] |
| C-F | 1.314(2) | 1.334 | 1.315(2) |
| C=O | 1.162(2) | 1.181 | |
| C-O | 1.364(2) | 1.376 | 1.389(2) |
| O-O | 1.440(1) | 1.430 | 1.437(2) |
| F-C=O | 125.8(1) | 126.2 | |
| O-C-O | 130.1(1) | 129.9 | |
| F-C-O | 104.1(1) | 103.9 | |
| O=C-O-O | -2.1(1) | 2.9 | |
| C-O-O-O | -99.0(1) | -90.7 | 95.9(8) |
| O-O-O | 104.0(1) | 106.4 | 106.4(1) |

[a] B3LYP-Basisatz 6-31+G(d). [b] Lit. [5].

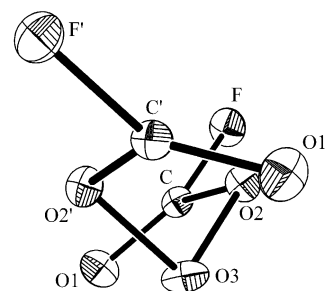


Abbildung 3. $\text{FC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{F}$ -Struktur (Ellipsoide mit 25 % Wahrscheinlichkeit). Man erkennt deutlich die linksgängige Schraube.

tionen) kann man die chirale Linksschraube längs der C-O-O-C-Kette erkennen. Sowohl hier als auch bei dem einzigen bisher strukturell untersuchten Trioxid $\text{CF}_3\text{OOOCF}_3$ wird die durch theoretische Rechnungen postulierte helicale Struktur des Sauerstoffgerüsts gefunden.^[3] Schwefelketten ähnlicher Ausprägung zeigen auch die Verbindungen $\text{CF}_3\text{S}_x\text{CF}_3$ ($x = 2, 3$) und $\text{CCl}_3\text{S}_7\text{CCl}_3$.^[20,21]

Nach DFT-Rechnungen^[22] müsste bei Raumtemperatur $\text{FC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{F}$ hauptsächlich aus einem Rotamerengemisch der stabileren *trans-syn-syn*-Form mit C_2 -Symmetrie (Abbildung 3) und der um ca. 4 kJ mol^{-1} energetisch höher liegenden *trans-syn-anti*-Form mit C_1 -Symmetrie bestehen (Tabelle S1). Tatsächlich gibt es in den IR-Matrixspektren und im Tieftemperatur-Raman-Spektrum Hinweise auf das Vorliegen von mehr als einem Rotamer.

Experimentelles

Vorsicht: Die Reaktionsmischung für die Synthese von $\text{FC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{F}$ und das Peroxid selbst sowie das Trioxid sind potenziell explosiv, besonders bei Kontakt mit oxidierbaren Stoffen. Sie sollten nur mit geeigneten Vorsichtsmaßnahmen gehandhabt werden.

In Anlehnung an eine beschriebene Methode^[13] wird in einer Durchflussapparatur ein Sauerstoff- ($80\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) mit einem Fluorgasstrom ($25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) in einem Edelstahl-T-Stück (Swagelok) gemischt. In einem nachfolgenden Edelstahl-T-Stück wird ein Kohlenmonoxidstrom ($10\text{--}15\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) dem O_2/F_2 -Gemisch hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird durch einen Duranglasreaktor (500 mL) bei 25°C geleitet und die Produkte anschließend in zwei Kühlfallen bei -78°C (Trockeneis) und -183°C (flüssiger O_2) ausgefroren. Nichtumgesetztes O_2 , CO und F_2 entweicht über einen mit perfluoriertem Öl gefüllten Blasenzyklus in den Abzug. Die Inhalte beider Kühlfallen werden im Vakuum durch fraktionierende Kondensation in drei aufeinanderfolgenden Kühlfallen (-78°C , -110°C und -196°C) aufgetrennt. $\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ verbleibt zusammen mit kleinen Mengen $\text{FC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{F}$ in der -110°C -Falle. Das Peroxid wird von dem etwas schwerer flüchtigen Trioxid im dynamischen Vakuum (ca. 10^{-3} mbar) bei -95°C langsam abgetrennt, bis reines $\text{FC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{F}$ in der -95°C -Falle zurückbleibt. Nach dem Abtrennen von ca. 70 g $\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ verblieben ca. 3 g reines $\text{FC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{F}$ (4 % Ausbeute bezogen auf $\text{FC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{F}$, 1 % bezogen auf CO).

Die Proben werden in Glasampullen eingeschmolzen und unter flüssigem N_2 aufbewahrt. Mithilfe eines Ampullenschlüssels^[23] können die Ampullen an der Vakuumapparatur geöffnet und nach Entnahme einer für die Experimente ausreichenden Menge durch Abschmelzen wieder verschlossen werden.¹⁹F- und ¹³C-NMR: Bruker Avance 300, 282.40 MHz bzw. 75.47 MHz, -30°C , CFCl_3 und CD_2Cl_2

als interner Standard und Lock. Schwingungsspektren: Bruker FTIR 66v und FT Raman FRA 106.

Kristallstrukturanalyse: Siemens-P4RA-Vierkreisdiffraktometer, rotierende Anode, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $T = 150 \text{ K}$, empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan), Direkte Methoden, Kleinste-Quadrat-Anpassung (volle Matrix), Verfeinerung auf F^2 , alle Atome anisotrop, ein Extinktionsparameter, ein Skalierungsfaktor. $\text{C}_2\text{F}_2\text{O}_5$, $M_r = 142.02 \text{ g mol}^{-1}$, tetragonal, $a = 6.108(2)$, $c = 12.295(5) \text{ \AA}$, $V = 458.7 \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $P4_32_12$, $Z = 4$, $\rho = 2.057 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.252 \text{ mm}^{-1}$, Transmissionsbereich 0.763–0.731, $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$, ω -Scan, Kristallabmessungen ca. $0.60 \times 0.35 \times 0.22 \text{ mm}$, 501 symmetrieunabhängige Reflexe, $R1$ ($wR2$) = 0.0285 (0.0577) für 447 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 42 Variable.

CCDC 224327 ($\text{C}_2\text{F}_2\text{O}_5$) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Sechs Konformere von FC(O)OOOC(O)F wurden auf dem Niveau von B3LYP6-31+G(D)+ZPC (inklusive thermischer Korrektur) berechnet^[22] (siehe Tabelle S1). Die *trans-syn-syn*-Spezies weist die niedrigste Energie auf. Die berechneten (B3LYP6-31 + G(D)) IR-Bandenpositionen und -intensitäten dienten als Zuordnungshilfe für die gemessenen Spektren.

Eingegangen am 20. November 2003 [Z53369]

Stichwörter: Chiralität · Dichtefunktionalrechnungen · IR-Spektroskopie · Radikalreaktionen · Sauerstoff

- [17] D. Scheffler, I. Schaper, H. Willner, H.-G. Mack, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 339.
- [18] A. J. Arvía, P. J. Aymonino, H. J. Schumacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 316, 327.
- [19] M. Veith, H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, 30, 1806.
- [20] C. Meyer, D. Mootz, B. Bäck, R. Minkwitz, *Z. Naturforsch. B* **1997**, 52, 69.
- [21] R. Steudel, M. Pridöhl, J. Buschmann, P. Luger, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 725.
- [22] Gaussian 98 (Revision A.5), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [23] W. Gombler, H. Willner, *J. Phys. E* **1987**, 20, 1286.

- [1] B. Plesnicar in *The Chemistry of Peroxides* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1983**, Kap. 16, S. 483.
- [2] B. Plesnicar in *Organic Peroxides* (Hrsg.: W. Ando), Wiley, Chichester, **1992**, Kap. 10, S. 479.
- [3] D. J. McKay, J. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1003.
- [4] R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, R. D. Verma, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 112, 169.
- [5] K. I. Gobbato, M. F. Klapdor, D. Mootz, W. Poll, S. E. Ulic, H. Willner, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2244.
- [6] N. Fukuhara, L. A. Bigelow, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 788.
- [7] H. Pernice, H. Willner, R. Eujen, *J. Fluorine Chem.* **2001**, 112, 277.
- [8] A. J. Arvía, P. J. Aymonino, C. H. Waldow, H. J. Schumacher, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 169.
- [9] H.-G. Mack, C. O. Della Védova, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1145.
- [10] G. Bednarek, G. A. Argüello, R. Zellner, *Ber. Bunsen-Ges.* **1996**, 100, 445.
- [11] H. Pernice, H. Willner, K. L. Bierbrauer, M. Burgos Paci, G. A. Argüello, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3987; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3832.
- [12] S. von Ahsen, P. García, H. Willner, M. Burgos Paci, G. A. Argüello, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5135.
- [13] A. Russo, D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6221.
- [14] Z. Zelinger, P. Dréan, A. Walters, J. R. Avilès Moreno, M. Bogey, H. Pernice, S. von Ahsen, H. Willner, J. Breidung, W. Thiel, H. Bürger, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 1214.
- [15] J. M. Heras, A. J. Arvía, P. J. Aymonino, H. J. Schumacher, *Z. Phys. Chem.* **1961**, 28, 250.
- [16] S. Sander, H. Pernice, H. Willner, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3645.