

JOM 23847

# Tetrakis( $\eta^1$ -1-phenyl-3-n-hexyltriazenido)platin(IV), der erste homoleptische Arylalkyltriazenidoplatin(IV)komplex

Jochen Dauth, Bernward Deubzer und Johann Weis

Wacker-Chemie GmbH, D-84480 Burghausen (Deutschland)

(Eingegangen den 6. Mai 1993)

## Abstract

The first homoleptic tetrakis(arylalkyltriazenido) derivative of platinum,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NNN}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3]_4\text{Pt}$  (**3**), has been prepared by reacting platinumtetrachloride with 1-phenyl-3-n-hexyltriazenes and n-butyllithium in THF. The readily soluble, yellow complex, stable towards air and water, has been characterized by single crystal x-ray crystallography and  $^{195}\text{Pt}$  NMR spectroscopy. Compound **3** crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  ( $a = 1090.3(3)$  pm,  $b = 1081.1(2)$  pm,  $c = 1174.4(2)$  pm,  $\alpha = 93.86(1)^\circ$ ,  $\beta = 108.07(2)^\circ$ ,  $\gamma = 99.00(2)^\circ$ ,  $V = 1.289(1)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 1$  and  $R/R_w = 0.038/0.035$ ). The thermo- and photochemical decomposition of the complex was investigated by DSC- and UV-measurements.

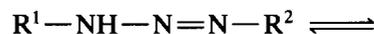
## Zusammenfassung

Der erste homoleptische Tetrakis(arylalkyltriazenido)-platinokomplex  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NNN}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3]_4\text{Pt}$  (**3**), wurde aus 1-Phenyl-3-n-hexyltriazenen, n-Butyllithium und Platintetrachlorid in THF dargestellt. Der gut lösliche, luft- und hydrolyse stabile, gelbe Komplex wurde mittels Röntgenstrukturanalyse und  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Verbindung **3** kristallisiert triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  ( $a = 1090.3(3)$  pm,  $b = 1081.1(2)$  pm,  $c = 1174.4(2)$  pm,  $\alpha = 93.86(1)^\circ$ ,  $\beta = 108.07(2)^\circ$ ,  $\gamma = 99.00(2)^\circ$ ,  $V = 1.289(1)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 1$  und  $R/R_w = 0.038/0.035$ ). Die thermo- und photochemische Zersetzung der Titelverbindung wurde mit Hilfe von DSC- und UV-Messungen untersucht.

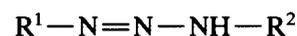
## 1. Einleitung

Kettenförmige Stickstoffverbindungen mit drei bis acht aufeinanderfolgenden, organosubstituierten Stickstoffatomen sind literaturbekannt [1]. Die korrespondierenden Stammverbindungen mit Wasserstoffsubstituierten Stickstoffatomen sind zumeist schon bei Raumtemperatur hochexplosiv oder konnten noch nicht frei isoliert werden. Ihre organosubstituierten Analoga – besonders die arylsubstituierten Derivate – weisen hingegen deutlich größere thermische Stabilitäten auf. Seit der Entdeckung des 1,3-Diaryltriazens im Jahre 1859 durch Peter Griess, setzte eine systematische Erforschung der kettenförmigen Stickstoffverbindungen ein [2]. Die weniger stabilen Arylalkyl- und Dialkyltriazenen wurden erstmals in den Jahren 1903 und 1906

von Dimroth *et al.* dargestellt [3,4]. Die freien Triazene liegen zumeist in *trans*-Konfiguration und oftmals in den zwei tautomeren Formen (a) und (b) vor [1,13].



(a)



(b)

Nach Abstraktion des Protons können die resultierenden Triazenidanionen mit Übergangsmetallverbindungen Monohapto- [9,14], Chelat- [15–17] oder überbrückte [18–20] Komplexe bilden. Über erste Koordinationen von Triazenidoliganden an Übergangsmetalle berichten ebenfalls frühe Arbeiten von Griess [5,6]. Ein detailliertes Studium der Koordinationschemie von Triazenen erfolgte um die Jahrhundertwende, besonders durch Streatfield [7], Cuisa [8], Meunier [9] und Niementowski [10]; Ende der 30er und Anfang der 40er Jahre berichteten Dwyer *et al.* [11]

Correspondence to: Dr. J. Weis.

\* Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet.

über Nickel- und Palladiumtriazenidoderivate. Obwohl in den letzten 30 Jahren die Forschungsaktivitäten im Bereich der Triazenidokomplexe intensiviert wurden [12], gibt es bis heute nur wenig bekannte Komplexe mit Arylalkyltriazenidoliganden am Platin [21].

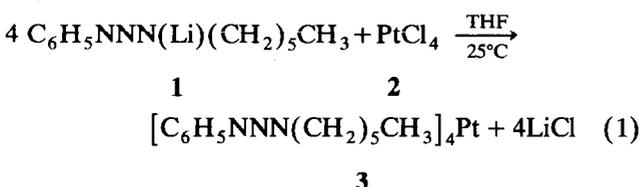
In jüngster Zeit waren reduktive Thermo- und Photoeliminierungsreaktionen an Platin(II)- und Platin(IV)-Komplexen zur Erzeugung katalytisch aktiver, elektronenreicher Platinfragmente für Hydrosilylierungsreaktionen Gegenstand intensiver Untersuchungen [28–32]. Die thermo- und/oder photolabilen Eigenschaften von Arylalkyltriazenidoliganden zeigen charakteristische spezifische Voraussetzungen für neuartige, mögliche Thermo- und Photoreaktionen am Übergangsmetall auf. Im Rahmen der Erforschung von thermo- und/oder photolabilen Platinhydrosilylierungskatalysatoren gelang uns erstmalig die Synthese und vollständige Charakterisierung eines homoleptischen Arylalkyltriazenidoplatin(IV)-komplexes, Tetrakis-( $\eta^1$ -1-phenyl-3-n-hexyltriazenido)platin(IV) (**3**). Weiterhin berichten wir über die photo- und thermochemischen Eigenschaften der Titelverbindung.

## 2. Ergebnisse

### 2.1. Darstellung und Struktur

Die Darstellung von 1-Phenyl-3-n-hexyltriazen erfolgte nach literaturbekannten Syntheseverfahren [13, 22,23].

Die Abstraktion des Protons aus der Triazengruppe gelingt durch *n*-Butyllithium (**1**); anschließende Umsetzung von **1** mit Platin(IV)chlorid (**2**) führt in guter Ausbeute zu Tetrakis( $\eta^1$ -1-phenyl-3-n-hexyltriazenido)platin(IV) (**3**). Bei der Synthese nach Gl. (1) fällt **3** in Form goldgelber, luft- und hydrolysestabiler Kristalle an.



Das Ergebnis einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse [24\*,25] belegt die ideal tetragonal-planare Koordination der N-Donoren am Platinzentrum von **3** (Winkelsumme 360°) (Abb. 1).

Bemerkenswert erscheint, daß alle Triazenidoliganden in **3** trotz der Möglichkeiten zur Tautomerie, der *cis-trans*- und Koordinations-Isomerie transständig – über das alkylsubstituierte Stickstoffatom – in  $\eta^1$ -

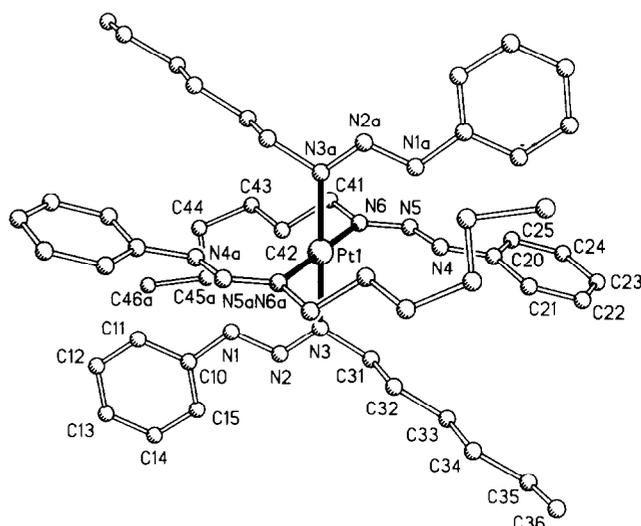
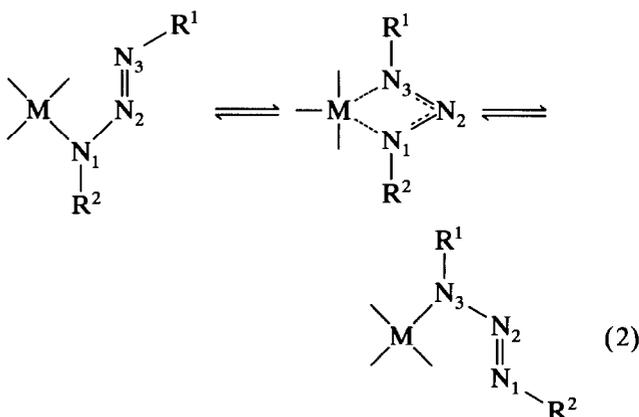


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall (ohne H-Atome).

Koordination an das Metallzentrum gebunden sind. Die Bindungslängen zwischen den zentralen und aryl- bzw. alkylsubstituierten Stickstoffatomen legen eine Delokalisierung der N=N-Doppelbindung [th.:  $d(\text{N}=\text{N})$  125 pm,  $d(\text{N}-\text{N})$  146 pm; pr.:  $d(\text{N1}-\text{N2})$  132.9(7) pm,  $d(\text{N2}-\text{N3})$  128.1(7) pm] über alle drei Stickstoffatome nahe.

Durch  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektroskopie in Lösung und bei Raumtemperatur werden in einem sehr engen Verschiebungsbereich über 5335 Hz fünf  $^{195}\text{Pt}$ -Signale registriert. Dafür könnte das für Triazenidoliganden oft, aber noch nicht schlüssig diskutierte Phänomen des raschen intermolekularen Austausches über einen fünffachkoordinierten Übergangszustand, verantwortlich sein [26,27] [Gl. (2)].



(M = Platin,  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_{13}$ )

Da das Platinzentralatom in **3** aus offensichtlich sterischen Gründen seine höchstmögliche Koordinationszahl (6) nicht erreicht, ist dieses fluktuierende Verhalten über eine Chelatzwischenstufe generell nicht

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) von **3**

Pt-N3	202.0(5)	N3-Pt-N6	88.4(2)
Pt-N3A	202.0(5)	N3A-Pt-N6A	88.4(2)
Pt-N6	205.0(6)	N6-Pt-N3A	91.6(2)
Pt-N6A	205.0(6)	N3-Pt-N6A	91.6(2)
N1-N2	132.9(7)	N3-Pt-N3A	180.0(1)
N2-N3	128.1(7)	N6-Pt-N6A	180.0(1)
N4-N5	130.7(7)	Pt-N3-N2	128.5(4)
N5-N6	129.0(7)	Pt-N6-N5	125.4(4)
N3-C31	147.8(7)	N1-N2-N3	116.9(5)
N6-C41	148.6(8)	N4-N5-N6	114.8(6)

auszuschließen. Temperaturabhängige  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Messungen von 195 K bis 323 K brachten darüber jedoch keine weiteren Erkenntnisse.

## 2.2. Thermolyse von **3**

Freie Triazene zersetzen sich unter Thermolysebedingungen ähnlich den Azoverbindungen und meist nach einer Kinetik 1. Ordnung [33,34].

Spezielle DSC-Kinetikmessungen erlauben die Analyse der thermischen Zerfallskinetik des Platin-komplexes **3** in Substanz [35\*]; aus mehreren Messungen wird eine DSC-Kurve exemplarisch in Abb. 2 dargestellt.

Die Auswertungen zeigen, daß es sich bei der thermolytischen Zersetzung von **3** in diesem Fall nicht um eine einfache Kinetik 1. Ordnung bezüglich einer Reaktionsfolge, sondern um eine Folgereaktion  $A \rightarrow B$

$\rightarrow C$ , wobei B als Zwischenprodukt noch nicht isoliert und identifiziert werden konnte, handelt.

Als erstes plausibles Zersetzungsprodukt könnte es sich um die Bildung eines labilen Triazenidfragmentes (B) handeln, das unter N-Pt-Bindungsbruch entsteht; die sich daran anschließende  $\text{N}_2$ -Eliminierung zu stabilen Folgeprodukten bedarf nur noch einer relativ geringen Aktivierungsenergie: Beide Teilschritte der Thermolysereaktion ( $A \rightarrow B$ ;  $B \rightarrow C$ ) zeigen eine Zerfallskinetik 1. Ordnung mit Aktivierungsenergien von 140.7 kJ/mol und 44.0 kJ/mol. Die gemessenen und simulierten Werte stimmen mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.9993 gut überein. Die Kenntnis der exakten Daten der kinetischen Untersuchung erlaubt die Kalkulation der Stabilitäten von **3** bei verschiedenen Temperaturen.

## 2.3. Photolyse von **3**

Unter Photolysebedingungen unterliegen freie Arylalkyltriazene einer *cis-trans*-Isomerisierung mit nachfolgender thermischer Zersetzung der bei Raumtemperatur instabilen *cis*-Verbindung in stabile Folgeprodukte radikalischer Vorstufen. Bei Einstrahlung von Licht geeigneter Wellenlänge in die Absorptionsbande des  $\pi, \pi^*$ -Überganges von Triazenen können nachfolgend skizzierte Reaktionen ablaufen, wobei noch nicht geklärt ist, ob diesen Zerfallsreaktionen ein rein radikalischer Mechanismus zugrunde liegt [Gl. (3)] [36].

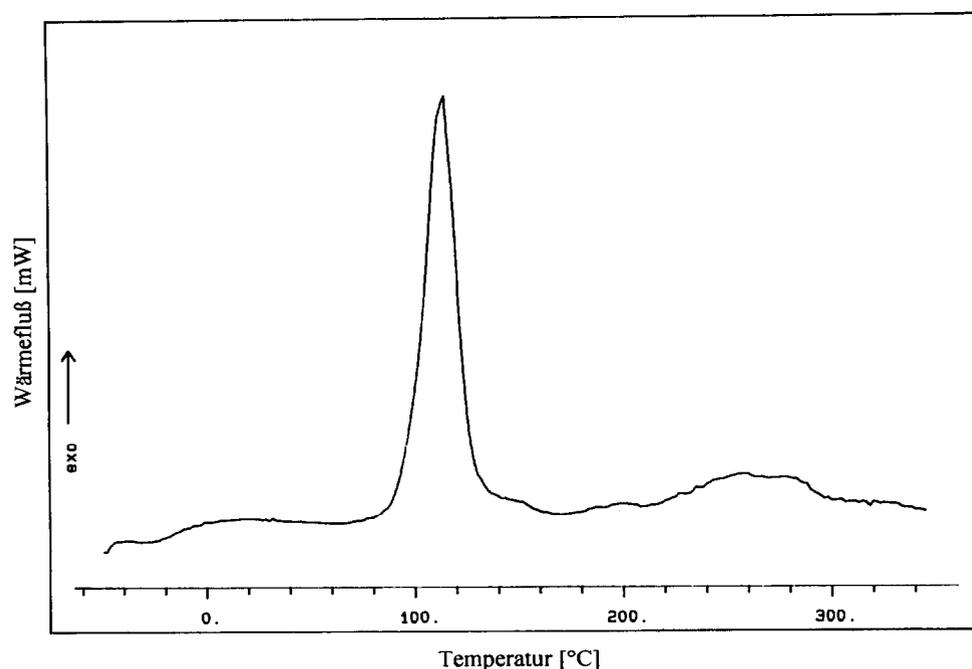
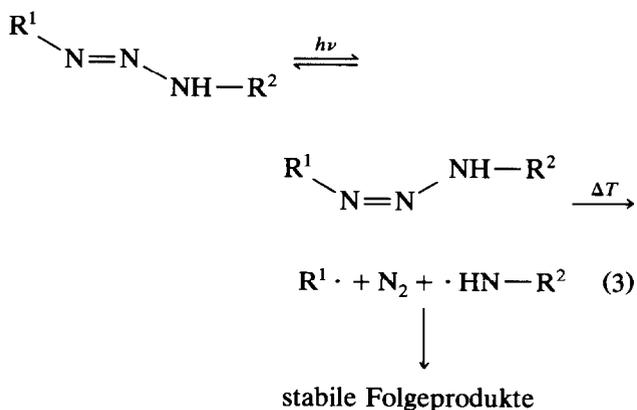


Abb. 2. DSC-Kurve der Thermolyse von **3** in Substanz bei einer Heizrate von 10 K/min.



Für Untersuchungen über den Zerfall von **3** mittels Laserphotolyse [37\*] wurde eine Lösung der Verbindung (Lsgsm. THF) in einer Quarzküvette in den Strahlengang des Lasers eingebracht und die Abnahme der Absorption nach bestimmten Pulszahlen im UV-Spektrometer registriert. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abb. 3 dargestellt.

Das Auftreten von zwei isosbestischen Punkten ( $\lambda = 265, 400 \text{ nm}$ ) vor und nach dem Absorptionsmaximum von **3** ( $\lambda_{\text{max}} = 299 \text{ nm}$ ), läßt auf einen einheitlichen Photolyseverlauf relativ zur Zeitskala (Pulsdauer: 10 ns) schließen. Berechnungen und Auftragungen nach Mauser [38] bestätigen dies.

Die berechnete Quantenausbeute von **3** mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von  $39.000 \text{ l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  bei  $299 \text{ nm}$  in THF ist mit 0.2% relativ gering.

Eine Photolysekinetik konnte nicht eindeutig zugeordnet werden.

### 3. Diskussion

Detaillierte Zerfallsmechanismen der thermo- und photoinduzierten Zersetzungsreaktionen von **3** sowie plausible reduktive Eliminierungsreaktionen [39,40] unter Abspaltung der Triazenidoliganden, die schon unter milden Bedingungen zu Platin(0)-Spezies mit katalytischen Hydrosilylierungseigenschaften führen könnten, werden zur Zeit durch Prof. A. Stäsko (Universität Bratislava) ESR-spektroskopisch und cyclovoltammetrisch untersucht. Die in diesem Beitrag vorgestellte Struktur sowie erste Studien über das Reaktionsverhalten des Tetrakis( $\eta^1$ -1-phenyl-3-n-hexyltriazenido)platin(IV)komplexes unter Thermo- und Photolysebedingungen zeigen zum einen die Vielfalt der koordinationschemischen Möglichkeiten dieser Liganden an Übergangsmetallen und charakterisieren zum anderen die Verbindung als neuen thermo- und photolabilen Übergangsmetallkomplex.

Inzwischen wurden mehr als fünf weitere Derivate synthetisiert und strukturell charakterisiert. Erste Versuche zeigen, daß die koordinationschemischen Eigenschaften der Liganden durch Einführung unterschiedlicher Substituenten an den aromatischen Ring von **3** dramatisch verändert werden können. Dies hat konsequenterweise beträchtliche Auswirkungen auf die

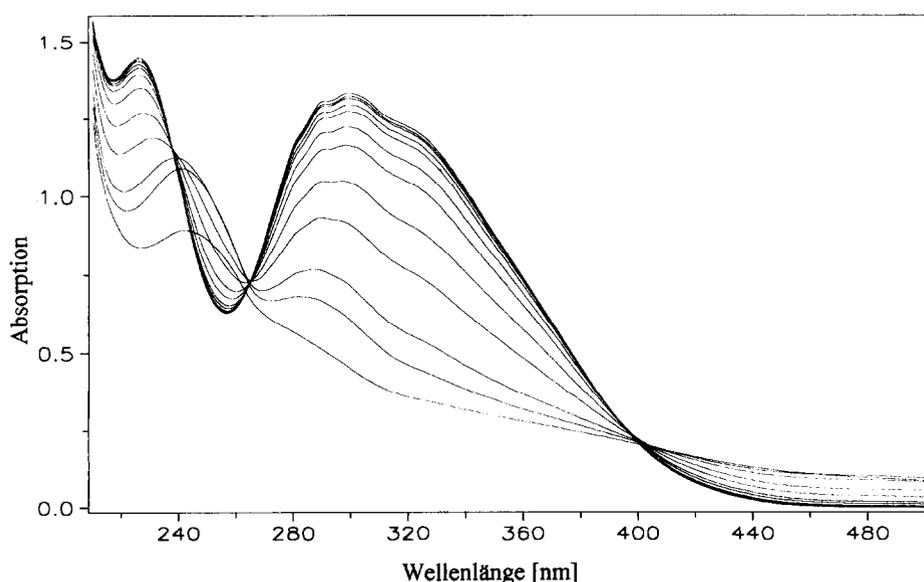


Abb. 3. Abnahme der UV-Absorption im Maximum von **3** in THF als  $f$  (Anzahl der Pulse) (0, 2, 5, 10, 15, 30, 50, 100, 150, 250, 350, 750);  $c = 3.41 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ .

Thermo- und Photolabilität der Komplexverbindungen [41\*]. Diese Untersuchungen werden derzeit in unseren Laboratorien durchgeführt.

#### 4. Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Feuchtigkeits- und Lichtausschluß durchgeführt. **3**: Zu 2.5 g (12.1 mmol) 1-Phenyl-3-n-hexyltriazen, gelöst in 20 ml THF, werden unter Rühren bei 15°C 8 ml (1.6 m in n-Hexan) n-Butyllithium getropft, wobei sich die anfänglich gelbe Lösung nach rot verfärbt. Nach 30 Minuten werden 1.02 g (3.02 mmol) Platin(IV)chlorid zugegeben und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur abkondensiert und der ölige Rückstand in auf 40°C vortemperiertem Hexamethyldisiloxan aufgenommen. Nach der Filtration scheiden sich bei 4°C innerhalb von zwei Tagen 2.44 g **3** (2.4 mmol, 79.5%) als goldgelbe Kristalle ab.

Fp = 110°C (Zers.); korrekte C, H, Pt-Analyse; MS (HP-5985; 70 eV, direct inlet port)  $m/z + H = 94$  ( $C_6H_5NH_2$ ), 102 ( $C_6H_{13}NH_2$ ), 178 ( $C_6H_5NHC_6H_{13}$ ); UV/VIS (THF):  $\lambda_{max}$  [nm] (E) = 299 (39100); Raman (fest in Glas) ( $cm^{-1}$ ): 1350 (N=N), 1220 (N-N), 500 (Pt-N);  $^{195}Pt$ -NMR (400 MHz, Toluol- $d_8$ , 25°C,  $Na_2PtCl_4$ ):  $\delta = -232.56, -201.83, -172.62, -159.71, -140.46$  ppm;  $^1H$ -NMR (360 MHz, Chloroform- $d_1$ , 25°C, TMS):  $\delta = 6.9-7.3$  (m, 20 H, Phenyl), 3.6-3.9 (m, 8H,  $-CH_2-$ ), 0.8-1.4 (m, 44H,  $-(CH_2)_4-CH_3$ ) ppm;  $^{13}C$ -NMR (400 MHz, Chloroform- $d_1$ , 25°C, TMS):  $\delta = 14.1$  ( $-CH_3$ ), 22.5 ( $-CH_2-$ ), 26.7 ( $-CH_2-$ ), 30.0 ( $-CH_2-$ ), 32.2 ( $-CH_2-$ ), 62.9 ( $-CH_2-$ ), 116.9, 118.9, 123.5, 129.0 (Aromat) ppm.

#### Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. N. Auner (Dr. P. Härter, Dr. W. Ziche) (TU München) für die Aufnahmen der  $^{195}Pt$ -NMR-Spektren, Herrn Prof. Dr. D. Sellmann und Dr. F. Knoch (Universität Erlangen-Nürnberg) für die Röntgenstrukturanalyse, sowie Herrn Prof. Dr. N. Auner (TU München) für die konstruktiven Diskussionen. Dipl. Chem. T. Lippert (Universität Bayreuth) sei Dank für die Laserphotolyse, Dipl. Chem. J. Stebani (Universität Bayreuth) für die speziellen DSC-Messungen und Herrn U. Peetz (Wacker-Chemie GmbH) für die engagierte Mitarbeit.

#### Literatur und Bemerkungen

- 1 F.A. Benson, *The High Nitrogen Compounds*, Wiley, New York, 1984.
- 2 P. Griess, *Ann. Chim. Paris*, 117 (1861) 1.
- 3 O. Dimroth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 38 (1905) 673.
- 4 O. Dimroth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 39 (1906) 3905.
- 5 Kupfer- und Silberderivate des 1,3-Diphenyltriazens: P. Griess, *Ann. Chim. Paris*, 121 (1862) 257.
- 6 P. Griess, *Ann. Chim. Paris*, 137 (1866) 39.
- 7 R. Meldola und F.W. Streatfield, *J. Chem. Soc.*, 51 (1887) 434; 53 (1888) 664.
- 8 R. Cuisa und U. Pestalozza, *Gazz. Chim. Ital.*, 41 (1911) 391.
- 9 L. Meunier, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, 131 (1900) 50; 137 (1903) 1264.
- 10 S. Niementowski und J. Roszkowski, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 22 (1897) 145.
- 11 F.P. Dwyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 78; *Aust. Chem. Inst. J. Proc.*, 6 (1939) 348.
- 12 D.S. Moore und S.D. Robinson, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 30 (1986) 1.
- 13 M.A. Kelly, M. Murray und M.L. Sinnott, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, (1982) 1649.
- 14 L.D. Brown und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2794.
- 15 F.A. Cotton, G.W. Rice und J.C. Sekutowski, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1143.
- 16 W.R. Krigbaum und B. Rubin, *Acta Crystallogr. B*, 29 (1973) 749.
- 17 R. Rossi, A. Duatti, L. Magon, U. Casellato, R. Graziani und L. Toniolo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 1949.
- 18 M. Corbett, B.F. Hoskins, N.J. McLeod und B.P. O'Day, *Acta Crystallogr. A*, 28 (1972) 576.
- 19 I.D. Brown und J.D. Dunitz, *Acta Crystallogr.*, 14 (1961) 480.
- 20 R.T. Kops, A.R. Overbeek und H. Schenk, *Cryst. Struct. Commun.*, 5 (1976) 125.
- 21 M. Julliard, G. Vernin und J. Metzger, *Synthesis*, 1 (1982) 49.
- 22 T.P. Ahern, H. Fong und K. Vaughan, *Can. J. Chem.*, 55 (1972) 1701.
- 23 E.H. White und H. Scherrer, *Tetrahedron Lett.*, (1961) 758.
- 24 Kristallstrukturbestimmung von **3**: ein goldgelber Einkristall im Format von ca. 0.6·0.3·0.2 mm<sup>3</sup> wurde auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Siemens P4, Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) bei 293 K vermessen ( $\omega$ -Scan mit 3-30°/min). Er erwies sich als triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ , mit den verfeinerten Gitterkonstanten  $a = 1090.3(3)$ ,  $b = 1081.1(2)$  und  $c = 1174.4(2)$  pm,  $\alpha = 93.86(1)^\circ$ ,  $\beta = 108.07(2)^\circ$ ,  $\gamma = 99.00(2)^\circ$  und einer Dichte  $\delta_{ber.} = 1.30$  g cm<sup>-3</sup>. Insgesamt wurden 5638 Reflexe (Winkelbereich  $3^\circ > 2\theta > 54^\circ$ ) gesammelt, wobei die Mittelung ( $R_{int} = 0.00116$ ) 5381 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$  ergab. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst [25]. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden der Differenz-Fouriersynthese entnommen und bei der Verfeinerung festgehalten. Zwei der vier n-Hexylketten sind in den zwei terminalen C-Atomen fehlgeordnet. Diese Fehlordnung wurde mit isotropen Atomen ohne H-Atome verfeinert, eine Lage ist zu 48(1)% besetzt, die zweite mit 52(1)%, wobei hier hohe Temperaturkoeffizienten auf eine weitere Fehlordnung schließen lassen. Die resultierenden Zuverlässigkeitsfaktoren von  $R = 0.038$  und  $R_w = 0.035$  ergaben sich nach 276 verfeinerten Parametern. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400187, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 25 G.M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS (VMS), for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, USA, 1989.
- 26 K.R. Laing, S.D. Robinson und M.F. Uttley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 1205.
- 27 W.H. Knoth, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 38.
- 28 L.D. Boardman, *Organometallics*, 11 (1992) 4194.
- 29 J.E. Hux und R.J. Puddephatt, *J. Organomet. Chem.*, 437 (1992) 251.

- 30 G.K. Anderson, G.J. Lumetta und J.W. Siria, *J. Organomet. Chem.*, **434** (1992) 253.
- 31 H.-A. Brune, E. Hupfer, G. Schmidtberg und A. Baur, *J. Organomet. Chem.*, **424** (1992) 225.
- 32 H. Hermig, R. Stich, H. Knoll und D. Rehorek, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **576** (1989) 139.
- 33 R.H. Smith, C.L. Denlinger, R. Kupper, A.F. Mehl und C.J. Michejda, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 3726.
- 34 D. Sieh und C.J. Michejda, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 442.
- 35 Gemessen wurde an einer DSC von Netzsch mit drei unterschiedlichen Aufheizraten (4, 8, 12 K/min). Die Analyse erfolgte mit dem Netzsch Thermokinetik Analysis Program multiple scan non-linear regression.
- 36 J. Griffiths, in *Developments in Polymer Photochemistry*, Vol. 1, Chap. 6, Allen, London, 1980.
- 37 Die Laserphotolyse von **3** wurde mit einem Laser der Firma Lambda Physics LPX 120, mit einer Pulsleistung von 114 mJ durchgeführt, der bei 308 nm emittiert.
- 38 H. Mauser, *Z. Naturforsch.*, **236** (1968) 1025.
- 39 L. Toniolo, G. Biscontin, M. Nicolini und R. Cipollini, *J. Organomet. Chem.*, **139** (1977) 349.
- 40 L. Toniolo, G. De Luca und C. Panattoni, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **3** (1973) 221.
- 41 z.B. Tetrakis[ $\eta^1$ -1-(*p*-cyanophenyl)-3-n-hexyltriazenido]platin(IV), Tetrakis[ $\eta^1$ -1-(*p*-nitrophenyl)-3-n-octyltriazenido]platin(IV), Tetrakis[ $\eta^1$ -1-(*p*-butylphenyl)-3-n-hexyltriazenido]platin(IV), wöber an anderer Stelle berichtet werden soll.