

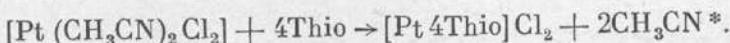
В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ и В. А. ГОЛОВНЯ

СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ С НИТРИЛАМИ

Статья IV

Взаимодействие нитрильных соединений с различными аминами

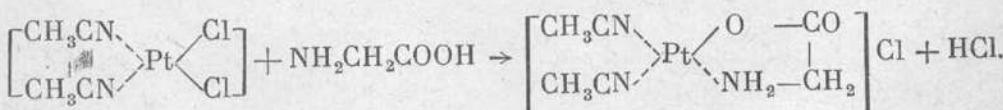
В целях установления конфигурации ацетонитрильного хлорида Гофмана $[Pt(CH_3CN)_2Cl_2]$ [2] в одной из предыдущих работ [1] в 1941 г. нами была использована тиомочевинная реакция Н. С. Курнакова [3]. Применение этой реакции к хлориду Гофмана показало, что уже на холода проходит полное замещение всех внутрисферных аддендов на молекулы тиомочевины с образованием тетразамещенного продукта:



Полученный результат как будто с достаточной определенностью говорил в пользу признания цисстроения исходного хлорида Гофмана; однако, придавая большое значение установлению конфигурации этого хлорида, мы решили вновь подвергнуть изучению этот вопрос на том основании, что полное вытеснение всех внутрисферных аддендов могло произойти не только в силу цисположения молекул ацетонитрила, но и просто в силу недостаточной прочности связи молекул ацетонитрила с центральным ионом комплексообразователя, подобно тому, как это наблюдали в 1933 г. А. А. Гринберг и В. М. Шульман на аммиачных соединениях палладия [4].

Исходя из этих соображений, мы применили другие реакции для проверки строения ацетонитрильного хлорида Гофмана и выяснения «цепкости» нитрильных молекул.

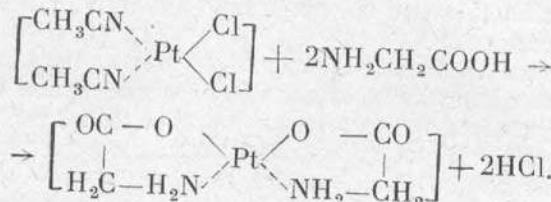
В первую очередь нами была использована реакция взаимодействия платодиацетонитрильных хлоридов $[Pt(CH_3CN)_2Cl_2]$ с гликоколем NH_2CH_2COOH , предложенная в свое время А. А. Гринбергом [5] для определения конфигурации платодиаминов. Естественно было предположить, что в случае реакции с одной молекулой гликоколя произойдет вытеснение из хлорида Гофмана двух ионов хлора, находящихся в цисположении друг к другу с образованием внутримолекулярного соединения по уравнению



Если бы эта реакция пошла по указанному уравнению, то таким образом было бы доказано цисрасположение ионов хлора, а следовательно, и цисстроение всей молекулы $[Pt(CH_3CN)_2Cl_2]$. Однако опыт показал, что реакция между хлоридом Гофмана и гликоколем в действительности

* Здесь символом «Thio» обозначена молекула тиомочевины.

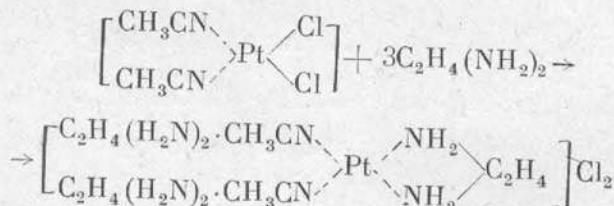
идет иначе, а именно, если брать одну молекулу гликоколя на одну молекулу хлорида Гофмана, то получаются смешанные продукты неопределенного состава; если же брать избыток гликоколя, то происходит так же, как и с тиомочевиной, полное вытеснение всех внутрисферных заместителей молекулами гликоколя с образованием описанного А. А. Гринбергом [4] внутрикомплексного гликоколевого соединения по уравнению



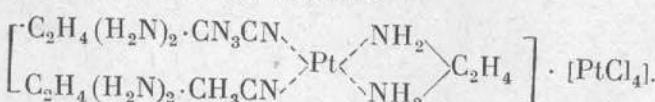
При многократном повторении опытов с гликоколем нам удалось, правда, получить соединение такого состава, $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2]\text{Cl}_2$, однако сделать вывод о строении исходного соединения Гофмана на основании состава полученного соединения, разумеется, мы не могли.

Мы не имели права приписать определенную цисконфигурацию исходному хлориду Гофмана уже и по той простой причине, что полученное нами новое, сложное соединение с шестью аддендами по внутренней сфере само нуждалось в дополнительных исследованиях с целью установления его собственной конфигурации. Поэтому в дальнейшем мы использовали реакцию взаимодействия ацетонитрильного хлорида Гофмана с этилендиамином, обладающим, как известно, способностью замыкать цикл в случае замещения аддендов, расположенных в цисположении друг к другу. Опыт показал, что при взаимодействии хлорида Гофмана с этилендиамином образуется новое аномальное соединение, в котором не только оба хлора оказываются замещенными одной молекулой этилендиамина с замыканием цикла (что говорило за цисрасположение этих хлоров), но в котором в то же время и обе молекулы ацетонитрила остаются нетронутыми. Более того, в этом соединении к молекулам ацетонитрила оказались присоединенными своим одним концом две «лишние» молекулы этилендиамина.

Реакция образования полученного нами соединения могла быть представлена, таким образом, следующей схемою:



Полученное соединение было выделено и охарактеризовано нами в виде хлороплатинита такого состава:

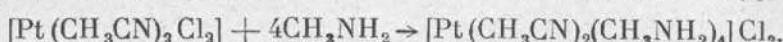


Таким образом, на основании реакции взаимодействия хлорида Гофмана с этилендиамином, нам удалось не только еще раз подтвердить, что этот хлорид имеет цисстроение



но и пополнить ряд аномальных соединений двухвалентной платины, полученных Л. А. Чугаевым и нами ранее [6], [7], [8], [9], [10], [12], еще одним соединением, содержащим две «лишние» молекулы амина, подобно тому, как это было подмечено на нитрильно-аммиачных и нитрильно-гликолевом соединениях [10].

В дальнейшем мы предприняли опыты по получению аномальных соединений с другими органическими аминами (метиламином и этиламином). Оказалось, что при обработке ацетонитрильного хлорида Гофмана избытком метиламина и последующем удалении непрореагировавшего амина выпариванием на водяной бане удается получить новое аномальное соединение двухвалентной платины, содержащее, кроме двух молекул нитрила, еще четыре молекулы органического амина, согласно уравнению:



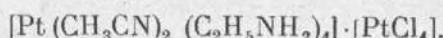
Полученное соединение, в связи с большой его растворимостью, было также выделено нами в виде его хлороплатинита



Аналогично протекает реакция и с более тяжелым амином — этиламином:



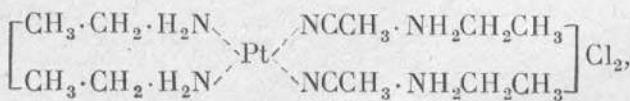
Образующееся аномальное соединение было выделено и охарактеризовано также в виде его хлороплатинита



На основании наших прежних исследований над соединениями подобного типа [7—10], мы сочли возможным приписать полученным нами в настоящей работе нитрильноаминовым соединениям следующее строение:



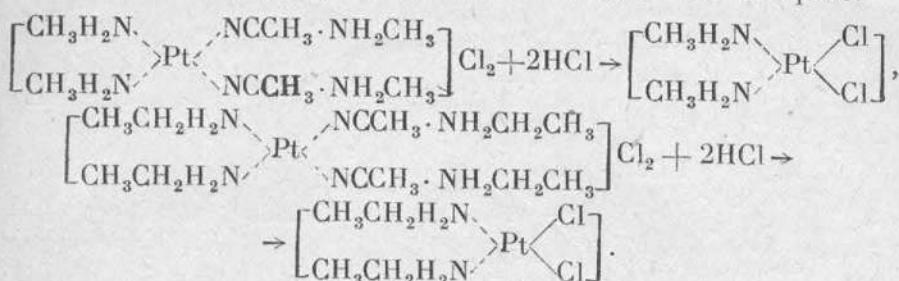
и, соответственно,



в котором «лишние» молекулы амина не занимают самостоятельных координационных мест, а присоединены к центральному иону через посредство нитрила.

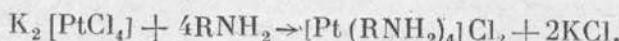
Доказательством цисстроения полученных соединений служит то, что хлорид Гофмана, взятый в качестве исходного материала, имел цисструктуру, связь же с центральным ионом «лишних» молекул аминов через посредство нитрила была доказана нами с помощью реакции расщепления этих соединений соляной кислотой. Оказывается, что при нагревании $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2$, а также $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2$ с 10% соляной кислотой осуществляется расщепление указанных аминовых производных не по правилу Иергенсена, т. е. в трансположении, а в этом случае происходит отрыв от центрального иона тех двух молекул нитрила и вторичного амина, которые были связаны друг с другом; две же другие

молекулы амина, связанные непосредственно с центральным атомом, остаются нетронутыми, в результате чего получаются соединения, отвечающие диаминовому ряду, аналогичные аммиачной соли Пейроне:

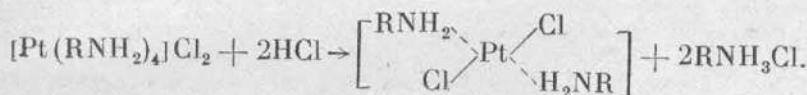


Следует отметить, что до сих пор эти соединения не были получены и поэтому уже сам факт их получения представляет известный интерес.

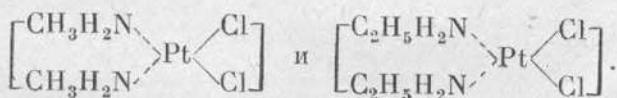
При попытке получения цисдиметиламиндихлорида платины Н. К. Пшеницын* использовал реакцию непосредственного взаимодействия хлороплатинитов с метиламином и этиламином. Однако указанный автор заметил, что внедрение этих аминов во внутреннюю сферу комплекса не задерживается на образовании соединений диаминового типа, а идет дальше, до полного вытеснения всех внутрисферных хлоров по схеме:



Последующая обработка этих соединений соляной кислотой неизбежно давала трансдиаминовые производные:



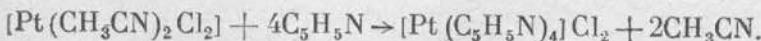
Таким образом, в результате расщепления аномальных нитрильно-метиламиновых и нитрильно-этиламиновых соединений платины нами были получены впервые соответствующие диссоединения:



Общее количество «аномальных» соединений двухвалентной платины, обладающих повышенным псевдокоординационным числом, может быть представлено таблицей, приведенной на стр. 36.

Новые аномальные комплексные соединения, указанные в настоящей работе, несмотря на некоторую перегруженность их молекул довольно крупными органическими аддендами, в общем достаточно устойчивы и осмоляются лишь при кипячении.

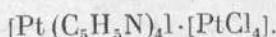
В заключение мы попытались присоединить молекулы третичного амина — пиридина к диацетонитрильному хлориду платины. Из этих опытов мы сделали вывод, что пиридин, взятый в избытке, не дает «аномального» продукта присоединения к хлориду Гофмана, а ведет себя подобно гликоколю, вытесняя все адденды из платодиацетонитрилдихлорида и образуя при этом обычный плато-тетрапиридиндихлорид по схеме:



* По данным, любезно сообщенным нам автором.

	Ф о р м у л а	Год	Исследователи
I	$\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 & \text{NCCH}_3 \cdot \text{NH}_3 \\ & \\ \text{Pt} & \\ & \\ \text{NH}_3 & \text{NCCH}_3 \cdot \text{NH}_3 \\ & \\ \text{NH}_3 & \text{NCCH}_3 \cdot \text{NH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}_2$	1914	{ Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский
II	$\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 & \text{NCCH}_3 \cdot \text{NH}_3 \\ & \\ \text{Pt} & \\ & \\ \text{NH}_3 & \text{NH}_3 \\ & \\ \text{NH}_3 & \text{NCCH}_3 \cdot \text{NH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}_2$	1915	{ Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский
III	$\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 & \text{NCCH}_2\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_3 \\ & \\ \text{Pt} & \\ & \\ \text{NH}_3 & \text{NCCH}_2\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_3 \\ & \\ \text{NH}_3 & \text{NCCH}_2\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}_2$	1939	{ В. В. Лебединский В. А. Головня
IV	$\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 & \text{NCCH}_2\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_3 \\ & \\ \text{Pt} & \\ & \\ \text{NH}_3 & \text{NCCH}_2\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_3 \\ & \\ \text{NH}_3 & \text{NH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}_2$	1940	{ В. В. Лебединский В. А. Головня
V	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} & \text{NCCH}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ & \\ \text{Pt} & \\ & \\ \text{Cl} & \text{NCCH}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \right] \dots$	1944	{ В. В. Лебединский В. А. Головня
VI	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} & \text{NCCH}_3 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4 \\ & \\ \text{C}_2\text{H}_4 & \text{Pt} \\ & \\ \text{H}_2\text{N} & \text{NCCH}_3 \cdot (\text{NH}_2)\text{C}_2\text{H}_4 \end{array} \right] \text{Cl}_2$	1944	{ В. В. Лебединский В. А. Головня
VII	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CH}_2\text{N} & \text{NCCH}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ & \\ \text{Pt} & \\ & \\ \text{H}_3\text{CH}_2\text{N} & \text{NCCH}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}_2$	1944	{ В. В. Лебединский В. А. Головня
VIII	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}_2\text{H}_2\text{N} & \text{NCCH}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ & \\ \text{Pt} & \\ & \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}_2\text{H}_2\text{N} & \text{NCCH}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}$	1944	{ В. В. Лебединский В. А. Головня

Этот продукт был выделен нами и характеризован в виде хлороплатината розового цвета



Несмотря на то, что при исследовании реакции взаимодействия хлорида Гофмана с пиридином мы пробовали действовать одной, двумя и тремя молекулами пиридина, мы всегда неизменно получали один и тот же конечный продукт, а именно титрапиридиновый хлорид. В случае же недостатка пиридина всегда оставалось некоторое количество непрореагировавшего хлорида Гофмана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Взаимодействие двухацетонитрильного хлорида платины с гликоколем

Взято 1.5 г хлорида Гофмана $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ и 0.87 г гликоколя (из расчета три молекулы гликоколя на одну молекулу ацетонитрильного хлорида). Смесь была тщательно растерта в фарфоровой чашке, разбавлена 20 мл воды и нагрета на водяной бане в течение часа. После охлаждения в чашке оставалось большое количество твердого остатка, а раствор приобретал оранжевую окраску.

После отфильтровывания твердого остатка раствор был сконцентрирован на водяной бане до начала кристаллизации, и выделившиеся по охлаждении кристаллы были отфильтрованы. Под микроскопом кристаллы имеют вид узких, заостренных на концах пластинок, в воде заметно растворимы, но из раствора не могут быть осаждены обратно ни хлороплатином, ни хлоридом I основания Рейзе, ни гуанидиннитратом, ни пикратом натрия, что указывает, повидимому, на их гидролитическое расщепление. При попытке перекристаллизовать их из горячей воды, наблюдалось осмоление и образование вязкого продукта синего цвета. Анализ кристаллического гликоколевого соединения дал следующие результаты:

Навеска, г	Вес Pt, г
0.1292	0.0542
0.0856	0.0348

	Bec AgCl, r
0.1292	0.0752
0.1528	0.0913

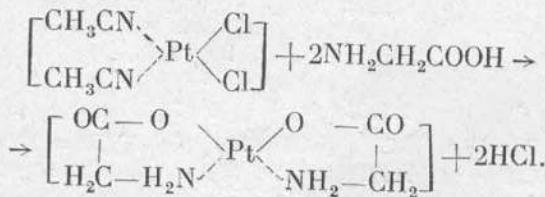
Для $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{Cl}_2]$ ($M = 481,6$)

Вычислено % : . . . Pt 40,55 Cl 14,70

Найдено % . . . Pt 41.95 Cl 14.40

Pt 40.55 Cl 14.78

Однако, как это было указано выше, при получении описываемого соединения большая часть вещества осталась в чашке в виде нерастворившегося остатка. После его перекристаллизации было получено сероватобелое игольчатое вещество, анализ которого показал, что это вещество представляет собою внутрикомплексное соединение, образовавшееся в результате полного вытеснения молекул нитрила и ионов хлора из внутренней сферы хлорида Гофмана:



Анализ его дал следующие результаты:

Навеска, г	Вес Pt, г
0.1276	0.0720
0.1036	0.0584
0.1350	0.0761
0.1124	0.0636
0.0925	0.0521

Навеска, г	Вес AgCl, г
0.1350	0.0061
0.0925	0.0112
Для $[Pt(NH_2CH_2COO)_2]$ ($M = 351.39$)	
Вычислено %	Pt 56.88 Cl 0.0
Найдено %	Pt 56.42 Cl 4.1
	56.37
	56.37
	56.58
	56.29 Cl 2.9

Обнаружение некоторого количества хлора, повидимому, связано, во-первых, с тем, что после однократной перекристаллизации в анализируемом веществе могло еще оаться небольшое количество непрореагировавшего ацетонитрильного хлорида Гофмана.

Таким образом, из опытов, проведенных с гликоколем, можно сделать заключение, что внутрисферные аддэнды двуацетонитрильного хлорида платины довольно легко вытесняются гликоколем, поскольку главная масса вещества представляла собою двухгликоколевое внутрикомплексное соединение платины и лишь незначительная часть исходного хлорида образовала промежуточное «аномальное» соединение.

2. Взаимодействие двуацетонитрильного хлорида платины с этилендиамином

Смесь, состоящая из 1 г двуацетонитрильного хлорида платины и 0.172 г этилендиамина была тщательно растерта в фарфоровой чашке и оставлена стоять на 10—12 часов; затем смесь была разбавлена небольшим количеством воды и снова тщательно размешана. На дне осталось небольшое количество твердого остатка, а раствор приобрел желтую окраску. С помощью хлороплатинита калия из раствора было выделено этилендиаминовое производное в виде розовато-сиреневого мелкокристаллического осадка. Осадок полученного хлороплатинита необходимо было как можно быстрее отфильтровать и промыть холодной водой и спиртом, так как иначе, при стоянии в водной среде, даже на холода, он темнел, а затем синел, что указывало на его разложение во влажном состоянии. Анализ показал следующие цифры процентного содержания в нем платины и хлора:

Навеска, г	Вес Pt, г
0.1002	0.0488
0.1036	0.0512

Вес AgCl,
г

0.1036 0.0735

Для $\{Pt[C_2H_4(NH_2)_2]_3(CH_3CN)_2\}[PtCl_4]$ ($M = 794.28$)	
Вычислено %	Pt 49.15 Cl 17.85
Найдено %	Pt 48.70 Cl 17.55

49.12

3. Взаимодействие двуацетонитрильного хлорида платины с метиламином

Смесь, состоящая из 1 г двуацетонитрильного хлорида платины и избытка водного раствора метиламина, нагревается до кипения. При этом

уже через несколько минут весь двуацетонитрилхлорид платины переходит в раствор, окрашивая его в слабожелтый цвет. После этого жидкость выпариваются на водяной бане до состояния вязкой, клейкой массы, последнюю обрабатывают водой, в которой клейкая масса хорошо растворяется, отфильтровывают и из раствора осаждают полученное соединение раствором хлороплатинита калия. Получается розоватый кристаллический осадок. Кристаллы под микроскопом имеют вид табличек в форме трапеций. Анализ полученного соединения дал следующие результаты:

Навеска, г	Вес Pt, г
0.1075	0.0566
0.1154	0.0600
0.1061	0.0564
	Вес AgCl, г
0.1061	0.0854

Для $[Pt(CH_3CN)_2(CH_3NH_2)]_2[PtCl_4]$ ($M = 738.39$)

Вычислено % . . .	Pt	52.87	Cl	19.20
Найдено % . . .	Pt	52.43	Cl	19.20

53.18

4. Взаимодействие двуацетонитрильного хлорида платины с этиламином

При обработке 1 г двуацетонитрильного хлорида платины избытком водного раствора этиламина и при нагревании полученной смеси на газовой горелке весь двуацетонитрилдихлорид платины переходит в раствор уже через несколько минут. Полученный раствор выпаривается на водяной бане до состояния вязкой темной массы, которая вновь растворяется в воде. Полученный раствор отфильтровывается и немедленно осаждается хлороплатинитом калия. Получается розовый мелкокристаллический осадок. При стоянии под водою он синеет, а при нагревании с водою разлагается, осмоляясь. Под микроскопом кристаллы имеют вид узких четырехугольных пластинок. Анализ полученного соединения дал следующие результаты:

Навеска, г	Вес Pt, г
0.1137	0.0558
0.1552	0.0762
	Вес AgCl, г
0.1337	0.0833
0.1552	0.1114

Для $[Pt(CH_3CN)_2(C_2H_5NH_2)_4]_2[PtCl_4]$ ($M = 794.72$)

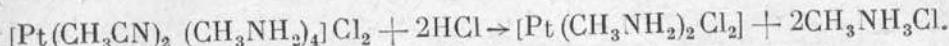
Вычислено % . . .	Pt	49.12	Cl	17.83
Найдено % . . .	Pt	49.05	Cl	18.12

49.16 17.75

5. Расщепление платодиацетонитрилтетраметиламинового хлорида платины соляной кислотою

Если раствор, содержащий «аномальное» соединение платины $[Pt(CH_3CN)_2(CH_3NH_2)_4]Cl_2$, описанное в § 3 экспериментальной части

настоящей работы, кипятить с 10% раствором соляной кислоты, то уже через несколько минут начинают выделяться крупные лимонно-желтые кристаллы продукта расщепления. Реакция, повидимому, идет по следующей схеме:



По мере накопления осадка, его отфильтровывают, а раствор снова кипятят до прекращения выделения желтых кристаллов.

Анализ полученного соединения вполне подтверждает образование продукта указанного состава. Приводим цифры анализа:

Навеска,	Вес Pt,
г	г
0.1410	0.0837
0.1821	0.1079
	Вес AgCl,
	г
0.1410	0.1283
Для $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$ ($M = 328.14$)	
Вычислено % . . .	Pt 59.44 Cl 21.60
Найдено % . . .	Pt 59.37 Cl 21.83
	59.25

6. Расщепление платодвуациетонитрилтетраэтиламинового хлорида платины соляной кислотой

Совершенно аналогично предыдущему можно провести реакцию расщепления $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2$ с помощью соляной кислоты до образования диэтиламинового хлорида платины. Действительно, при кипячении раствора $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2$ с 10% раствором соляной кислоты уже через несколько минут начинают выделяться лимонно-желтые кристаллы состава $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$. По окончании реакции выделившийся кристаллический осадок отфильтровывается, промывается сперва холодной водой, затем спиртом, и, наконец, высушивается на воздухе. Приводим цифры анализа полученного соединения:

Навеска,	Вес Pt,
г	г
0.1090	0.0601
	Вес AgCl,
	г
0.1090	0.0894
Для $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$ ($M = 356.24$)	
Вычислено % . . .	Pt 54.79 Cl 19.90
Найдено % . . .	Pt 55.15 Cl 20.19

7. Взаимодействие диацетонитрильного хлорида платины с пиридином

К 1 г хлорида Гофмана $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ прибавляют 10 мл воды и 2 мл пиридина. Смесь стояла в течение нескольких дней. Уже без нагревания реакция через несколько дней заканчивается полностью с образованием слабожелтого раствора.

Полученный раствор был отфильтрован, выпарен на водяной бане до полного удаления избытка пиридина, снова обработан водою и осажден хлороплатинитом калия. Образовавшийся розовый осадок отфильтрован, промыт водою, спиртом и высушен. Анализ его показал, что пири-

дин полностью вытеснил внутрисферные адденды из хлорида Гофмана. Приводим данные анализа полученного тетрапиридинового соединения $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4] \cdot [\text{PtCl}_4]$:

Навеска, г	Вес Pt, г
0,1326	0,0603
0,1414	0,0648
0,1055	0,0487

Для $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]$, $[\text{PtCl}_4]$ ($M = 848,66$)

Вычислено % . . . Pt 46,09

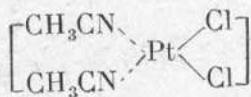
Найдено % . . . Pt 45,47

45,82

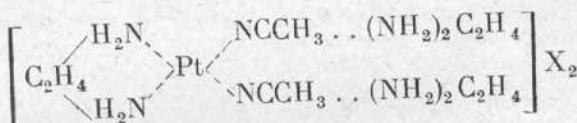
46,16

ВЫВОДЫ

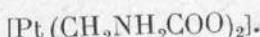
1. Применение этилендиамина позволило еще раз подтвердить цис-строение платодиацетонитрилдихлорида:



2. Получено новое «аномальное» соединение двухвалентной платины, содержащее пять молекул во внутренней сфере:



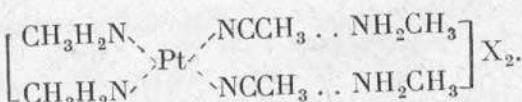
3. Подмечено, что гликоколь, взятый в избытке, вытесняет полностью молекулы нитрила и оба атома хлора из внутренней сферы диацетонитрильного хлорида платины, образуя внутрекомплексное соединение состава:



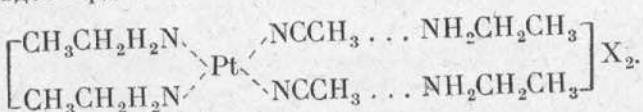
4. Выделено промежуточное «аномальное» гликоколовое соединение двухвалентной платины, содержащее шесть молекул во внутренней сфере:



5. Показано, что метиламин, взятый в избытке, способен не только вытеснить во внешнюю сферу ионы хлора из хлорида Гофмана, но и присоединяться двумя «лишними» молекулами к ацетонитрилам, образуя «аномальное» соединение с шестью молекулами во внутренней сфере комплекса:

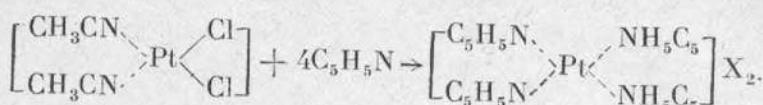


6. Показано, что этиламин образует аналогичное предыдущему соединение с псевдоординационным числом, равным шести:



7. Доказано, что расщепление ацетонитрильно-метиламинового хлорида платины, а также ацетонитрильно-этиламинового хлорида с помощью соляной кислоты осуществляется не по правилу Иергенсена, а идет за счет отрыва тех двух молекул ацетонитрила, которые были связаны с аминами, с последующим замещением этих координационных мест атомами хлора. Две же молекулы метиламина (или этиламина), связанные непосредственно с центральным ионом платины, остаются нетронутыми.

8. Доказано, что такой третичный амин, как пиридин, вытесняет из хлорида Гофмана все внутрисферные заместители, образуя тетрапиридиновое соединение:



ЛИТЕРАТУРА

- Головня В. А. Нитрильные соединения платины. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, Архив библиотеки ИОНХ АН СССР 1941.
- Hofmann und Bugge. Ber., **40**, 2578 (1907).
- Куриаков Н. С. О сложных металлических основаниях. Журн. Русск. физ.-хим. общ., **25** (1893).
- Гринберг А. А. и Шульман В. М. ДАН, серия химич., № 5, 1 (1933).
- Гринберг А. А. К вопросу о стереохимии платосолей. Изв. Инст. по изучению платины, **8**, 93 (1931).
- Чугаев Л. А. и Лебединский В. В. С. р., **161**, 563 (1915).
- Чугаев Л. А. и Лебединский В. В. С. р., **162**, 43, (1915).
- Лебединский В. В. и Головня В. А. Ацетонитрильные соединения платины. Изв. Инст. по изучению платины АН СССР, **16**, 57 (1939).
- Лебединский В. В. и Головня В. А. О соединениях платины с ацетонитрилом. Научно-исслед. работы хим. инст. и лаборат. АН СССР, **26** (1939).
- Лебединский В. В. и Головня В. А. Нитрильные соединения платины. Научно-исслед. работы хим. инст. и лаборат. АН СССР, **47** (1940).
- Лебединский В. В. и Головня В. А. Нитрильные соединения платины. Изв. сектора платины, **18**, 38 (1945).
- Лебединский В. В. и Головня В. А. Нитрильные соединения платины. Изв. сектора платины, **20**, 84 (1946).