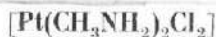


А. А. ГРИНБЕРГ и Х. И. ГИЛЬДЕНГЕРШЕЛЬ

**НОВЫЙ СИНТЕЗ ИЗОМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА**



Одним из неразрешенных вопросов химии комплексных соединений платины с давних пор было получение метиламинового аналога цис-дихлородиамминплатины, или цис- $[Pt(CH_3NH_2)_2Cl_2]$ .

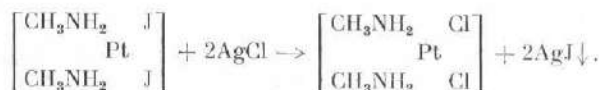
Известно множество подобных соединений, в которых роль  $NH_3$  играют этиламин, пропиламин, пиридин и т. д., однако получение метиламинового производного в течение долгого времени не удавалось ряду исследователей.

Соответствующие попытки делали А. Вюрц [1], С. М. Иергенсен [2], Л. А. Чугаев и Н. К. Пшеницын [3].

Вюрц и Иергенсен действовали на хлористую платину и хлороплатинит калия метиламином, но при этом получался только метиламиновый аналог  $[(NH_3)_4Pt][PtCl_4]$ , т. е.  $[Pt(CH_3NH_2)_4][PtCl_4]$ . В результате проведенных опытов Иергенсен пришел к выводу, что «платосемидиметиламинхлорид, повидимому, не может быть приготовлен».

Л. А. Чугаев в совместной работе с Н. К. Пшеницыным изучал действие метиламина на иодоплатинит калия  $K_2[PtI_4]$ . При этом им удалось синтезировать динододиметиламинплатину и доказать ее цис-строение.

Далее они пытались перейти от этого соединения к соответствующему хлориду, проводя реакцию по схеме

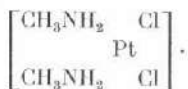


Однако этот путь не привел к положительному результату.

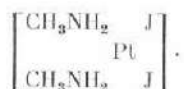
Одного из нас уже давно занимал вопрос о причине «метиламиновой аномалии».

Действительно, почему метиламин в указанном отношении отличается как от аммиака, так и от своих высших гомологов?

Принципиально можно было бы предполагать, что 1) аномалия обусловлена относительно большой растворимостью предполагаемого цис-изомера в сочетании с быстротой его превращения в  $[Pt(CH_3NH_2)_4]Cl_2$  или 2) пространственными затруднениями, препятствующими образованию соединения



Вторая причина казалась нам менее вероятной, учитывая существование как иона  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$ , так и синтезированного Чугаевым и Пшеицциным соединения



Если же считать правильной первую причину, то для осуществления синтеза нужно было бы создать условия, при которых внедрение метиламина во внутреннюю сферу комплекса было бы замедлено.

В связи с этим мы решили воспользоваться приемом, который с успехом применялся В. В. Лебединским [4] при введении аммиака во внутреннюю сферу комплексных соединений родия, иридия и платины и который в свое время позволил одному из нас [5] получить *цис*-дваминны двухвалентного палладия.

Речь идет о действии на  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  не свободного метиламина, а уксуснокислого метиламина. Прежде чем перейти к описанию опытов, приведенных к положительному результату, мы считаем необходимым указать, что В. В. Лебединскому и В. А. Головня [6] в 1948 г., повидимому, удалось приготовить *цис*- $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$  в процессе изучения своеобразных соединений, получающихся при действии аммиака и аминов на комплексные соединения двухвалентной платины с нитрилами.

Еще Чугаевым и Лебединским было показано, что при действии аммиака на дихлордиацетонитрильное производное платины происходит присоединение четырех молекул аммиака.

Реакция может быть изображена уравнением

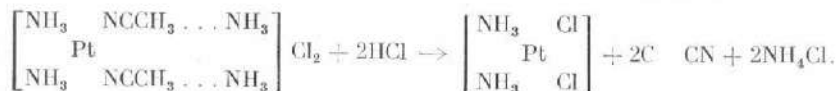


Эти своеобразные соединения рассматривались Пфейффером и Гантчем как производные двухвалентной платины с координационным числом 6.

Однако в последующих работах Лебединский и Головня показали, что четыре молекулы аммиака в указанном соединении отнюдь не являются равноценными: две молекулы аммиака связаны непосредственно с платиной, а остальные две молекулы связаны не с платиной, а с молекулами ацетонитрила.

Так, при действии соляной кислоты на  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl}_2$  происходит отщепление двух молекул аммиака и двух молекул ацетонитрила и образуется *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ .

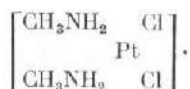
В развернутом виде эта реакция может быть представлена так:



Продолжая эти очень интересные исследования, Лебединский и Головня показали, что подобное «аномальное» присоединение к молекулам ацетонитрила характерно не только для аммиака, но и для метил- и этиламина.

Действуя метиламином на *цис*- $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ , указанные авторы получили соединение состава  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]\text{Cl}_2$ , которое при действии  $\text{HCl}$  превращалось в  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$ .

Это соединение авторы и сочли за *цис*-дихлордиметиламинплатину



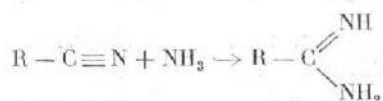
Прямого доказательства цис-конфигурации полученного соединения авторы не приводят. Совершенно аналогично протекала реакция и в случае этиламина.

Описывая эти данные, Лебединский говорит о том, что таким образом удалось синтезировать ранее неизвестные аналоги хлорида Пейрона с метиламином и этиламином.

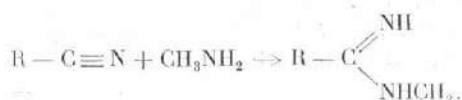
Применительно к метиламину этот вывод представляется правильным, хотя конфигурация соединения, как уже указывалось, не была определена.

Что касается этиламина, то здесь имеет место недоразумение, так как этиламинный аналог цис-дихлородиамминплатины был получен еще С. М. Иергенсеом [2].

Лебединский и Головня не высказывают никаких соображений относительно химизма сочетания молекул нитрилов с аммиаком или жирными аминами. Нам представляется, что при этом происходит образование амидинов по схеме



или



Если этот взгляд соответствует действительности, то реакция присоединения к молекулам нитрилов должна иметь место только для аминов с подвижным водородом и не должна наблюдаться, например, в случае пиридина.

Переходим к рассмотрению взаимодействия  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  с уксуснокислым метиламмонием.

Отметим, что нам удалось синтезировать не только метиламинный аналог цис-дихлородиамминплатины, но и метиламинный аналог транс-дихлородиамминплатины.

Необходимый для синтеза уксуснокислый метиламмоний получался нами смешением растворов хлорида метиламмония и уксуснокислого калия соответствующих концентраций.

В целом синтез проводится следующим образом: 4 г  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  растворяют в 40 мл воды и при необходимости фильтруют. Отдельно в 20 мл воды последовательно растворяют 3 г  $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ , 4,36 г  $\text{CH}_3\text{COOK}$  и 0,68 г  $\text{KCl}^*$ . Второй раствор вливают в раствор платинита калия и нагревают до кипения. При этом начинается обильное выделение металлической платины, которую быстро отделяют на фильтре. Горячий фильтрат продолжают кипятить и повторно выделяющуюся платину быстро отфильтровывают через тот же фильтр.

Такое периодическое отделение выделяющейся платины и кипячение продолжают до тех пор, пока фильтрат, первоначально красный от присутствия ионов  $\text{PtCl}_4^{2-}$ , не станет ясно желтым. Заметим, что по мере протекания реакции, которая продолжается в общей сложности около 1—1,5 часа и отмечается постепенным изменением окраски раствора, количество выделяющейся металлической платины уменьшается.

Последний фильтрат желтого цвета уваривают на водяной бане до начала образования кристаллов на поверхности и оставляют на 3—4 часа или целую ночь. Образуется смесь кристаллов  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$

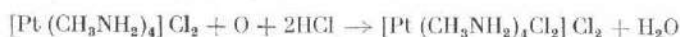
\* В соответствии с количествами, применявшимися Лебединским и Головней.

и KCl, которую после отделения растворяют в возможно меньшем объеме воды при нагревании на водяной бане и оставляют для кристаллизации.

Постепенно, по мере охлаждения раствора, образуется кристаллический осадок лимонно-желтого цвета, который через 2 часа можно отфильтровать. Выход  $\approx 0,7$  г.

Желтого цвета фильтрат, содержащий некоторое количество метиламинового аналога соли цис-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], обрабатывают на водяной бане 2—3 мл 30%-ного раствора метиламина до образования бесцветного раствора и подвергают воздействию HCl в токе CO<sub>2</sub> при нагревании.

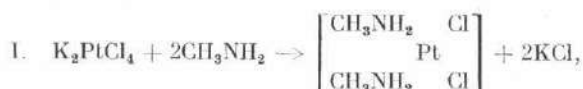
Подчеркнем, что начало пропускания CO<sub>2</sub> в раствор должно предшествовать подкислению соляной кислотой, так как в противном случае процесс может привести к образованию метиламинового аналога соли [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> по схеме



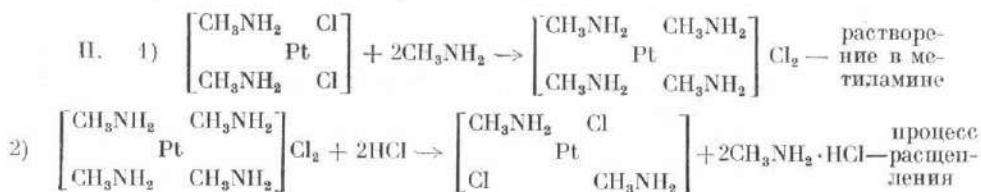
вследствие легко идущего окисления на воздухе.

Через 2—3 часа процесс расщепления заканчивают и после полного охлаждения раствора отфильтровывают светложелтый кристаллический осадок. Выход  $\approx 0,20$  г.

Реакции, протекающие в первом и втором процессах, могут быть представлены следующими схемами:



где свободный метиламин образуется при кипячении раствора уксуснокислого метиламмония вследствие гидролиза;



То, что процессы протекают именно так и при этом образуются I) цис- и II) транс-изомеры состава [Pt(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], было нами доказано следующим образом.

#### Для первого соединения

а) Анализ полученного вещества лимонно-желтого цвета дал следующие результаты:

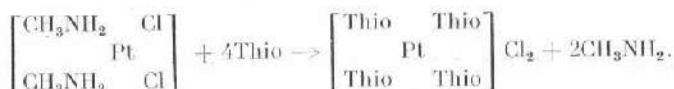
Найдено: Pt — 59,18; 59,20%; Cl — 21,46; 21,93%

Вычислено для [Pt(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>: Pt — 59,48%; Cl — 21,62%

б) Была проведена тиомочевинная реакция Курнакова на конфигурацию с соблюдением условий, описанных одним из нас [7].

В результате образовался желтого цвета раствор, из которого при сильном подкислении HCl выпал характерный осадок (под микроскопом — шестиугольные таблички) желтого цвета.

Образование его, определяющее цис-конфигурацию исследуемого вещества, идет, как известно, по следующей схеме:



Следует подчеркнуть, что соблюдение упомянутых выше условий, заключающихся в предварительном подкислении раствора диамина уксусной кислотой перед действием тиомочевины, в данном случае необходимо.

Если для соли  $\begin{bmatrix} NH_3 & Cl \\ & Pt \\ NH_3 & Cl \end{bmatrix}$  реакция протекает благоприятно и без предварительного подкисления, то в нашем случае это сказывается так, что раствор диамина в тиомочевине после подкисления HCl приобретает буро-коричневую окраску, постепенно, в течение продолжительного времени, выпадает аморфный осадок такого же цвета и ощущается запах сероводорода. Можно думать, что здесь проявляется различие в восстановительных свойствах молекул аммиака и метиламина, которые у последнего выражены несколько сильнее.

Таким образом, резюмируя все сказанное, напрашивается вывод, что предварительное подкисление раствора диамина каплей уксусной кислоты (или, как мы выяснили, соляной кислотой) не только полезно для сдвига равновесия вследствие связывания амина по схеме  $CH_3NH_2 + H^+ \rightarrow CH_3NH_3^+$ , но и важно для исключения других побочных реакций.

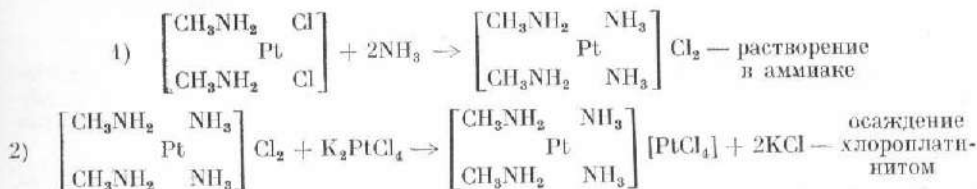
Анализ полученного тиомочевинного производного дал следующие результаты:

Найдено: Pt — 34,08%

Вычислено для  $[Pt4Thio]Cl_2$ : Pt — 34,23%

в) Вещество было растворено в аммиаке и полученный раствор после подкисления соляной кислотой смешан с раствором  $K_2PtCl_4$ . Образовался очень красивый матовокрасный осадок, представляющий собой аналог соли  $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ .

Реакции, протекающие здесь, можно представить в виде следующей схемы:

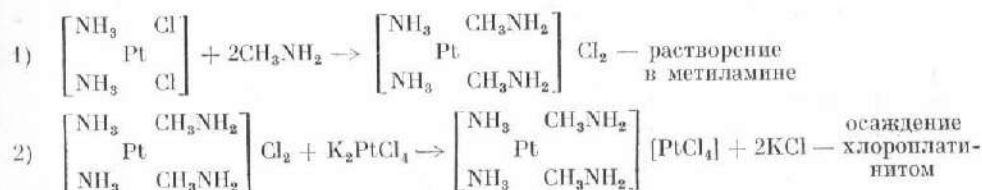


Анализ полученного вещества дал следующие результаты:

Найдено: Pt — 61,87%; Cl — 22,75%

Вычислено для  $[Pt(CH_3NH_2)_2(NH_3)_2][PtCl_4]$ : Pt — 62,13%; Cl — 22,57%

Точно такой же осадок был получен, когда соль цис- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  была растворена в метиламине и раствор после подкисления осажден  $K_2PtCl_4$  по схеме



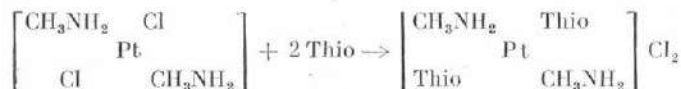
## Для второго соединения

а) Анализ полученного вещества дал следующие результаты:

Найдено: Pt — 59,23%; Cl — 21,77%

Вычислено для  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$ : Pt — 59,48%; Cl — 21,62%

б) Была проведена тиомочевинная реакция для доказательства конфигурации, которая в данном случае протекает по схеме

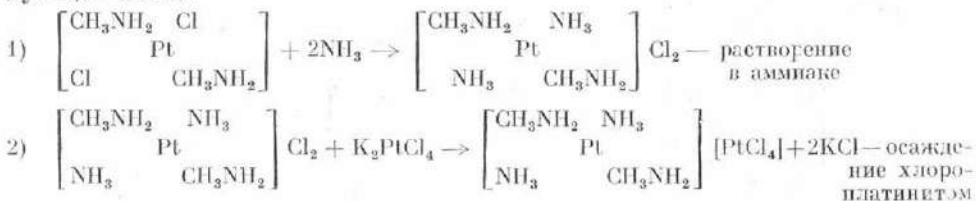


с образованием бесцветного раствора.

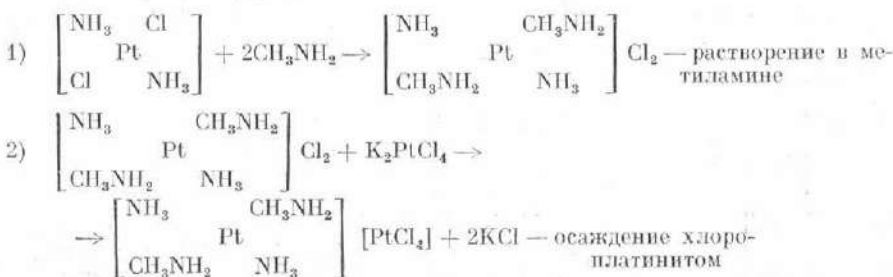
Как известно, при взаимодействии тиомочевинны с транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  образуется бесцветный раствор, из которого при сильном подкислении HCl выделяется характерный игольчатый осадок белого цвета. Образование последнего и является доказательством транс-конфигурации исходного диамина.

В нашем случае, при аналогичном проведении реакции, осадок не выпадал. Это обстоятельство, по нашему мнению, указывает на то, что соединение  $\left[ \begin{array}{cc} \text{CH}_3\text{NH}_2 & \text{Thio} \\ & \text{Pt} \\ \text{Thio} & \text{CH}_3\text{NH}_2 \end{array} \right] \text{Cl}_2$  значительно лучше растворимо по сравнению со своим аммиачным аналогом. Мы считаем, однако, что факт образования бесцветного раствора соединения в тиомочевине в совокупности со способом его получения и данными анализа свидетельствует о его транс-конфигурации.

в) Вещество было растворено в аммиаке и полученный раствор, после подкисления HCl, смешан с раствором  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ . В данном случае выделился розовато-коричневый осадок, образование которого идет по следующей схеме:

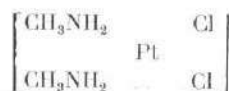


Подчеркнем, что полученный здесь аналог соли  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  по внешнему виду, во-первых, резко отличается от его изомера  $\left[ \begin{array}{cc} \text{CH}_3\text{NH}_2 & \text{NH}_3 \\ & \text{Pt} \\ \text{CH}_3\text{NH}_2 & \text{NH}_3 \end{array} \right] [\text{PtCl}_4]$ , полученного по аналогичной схеме из первого соединения, и, во-вторых, полностью подобен веществу, полученному из транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  по схеме:



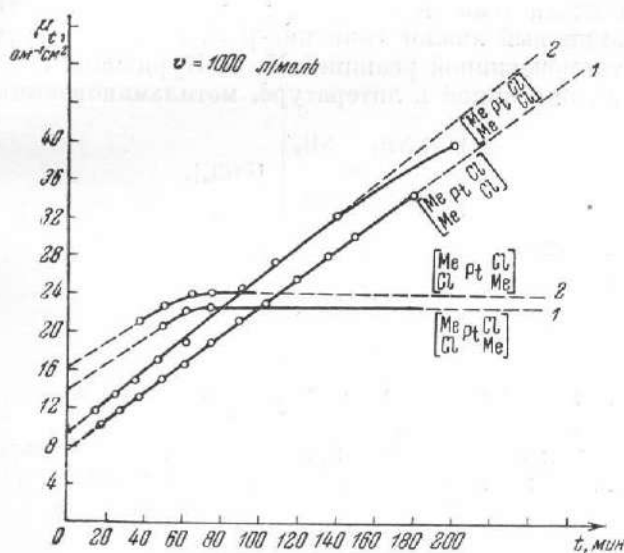
В заключение были проведены измерения электропроводности полученных изомерных диаминов, результаты которых приведены в табл. 1 и 2 и изображены на фиг. 1.

Таблица 1  
Молекулярная электропроводность



$t=25^\circ$ ,  $v=1000$  л/моль

Опыт № 1		Опыт № 2	
Время (в мин.)	$\mu_t$ (в $ом^{-1} см^2$ )	Время (в мин.)	$\mu_t$ (в $ом^{-1} см^2$ )
17	10,23	45	11,72
27	11,67	25	13,39
37	13,06	36	15,15
44	14,88	47	16,93
62	16,63	62	19,08
75	18,95	78	22,24
89	21,11	90	24,83
103	23,10	107	27,56
119	25,45	140	32,11
135	27,72	200	39,65
149	30,35	260	46,68
180	34,58	1280	70,68
540	54,17	1445	77,37
1860	70,72	1690	77,94
	↓ посто- янно	1910	77,94
			↓ посто- янно

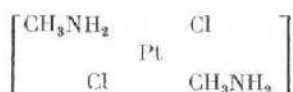


Фиг. 1



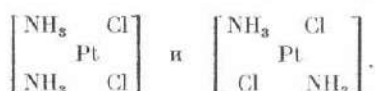
Таблица 2

## Молекулярная электропроводность

 $t=25^\circ$ ,  $v=1000$  л/моль

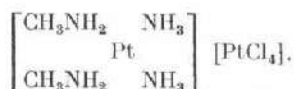
Опыт № 1		Опыт № 2	
Время (в мин.)	$\mu_l$ (в ом <sup>-1</sup> см <sup>2</sup> )	Время (в мин.)	$\mu_l$ (в ом <sup>-1</sup> см <sup>2</sup> )
49	20,52	37	21,20
62	22,30	50	22,83
75	22,59	63	23,78
185	22,69	75	24,10
		89	24,16
	↓ посто- янны		↓ посто- янны

Хотя данные двух опытов для каждого из соединений несколько отличаются друг от друга, общий характер изменения электропроводности во времени для каждого из изомеров и в сравнении друг с другом соответствует данным И. И. Черняева и М. М. Яшкина [8] для

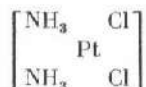


## ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  с уксуснокислым метиламмонием получен метиламиновый аналог соли цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , структура которого доказана тиомочевинной реакцией Н. С. Курнакова и образованием соответствующей, описанной в литературе, метиламиновоаммиачной соли

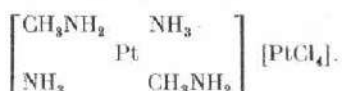


2. При растворении метиламинового аналога соли



в метиламине и последующем расщеплении соляной кислотой впервые получена соль транс- $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$ .

Структура ее доказана образованием бесцветного раствора в тиомочевине и получением из нее соответствующей, описанной в литературе, соли





3. Общий характер изменения электропроводности во времени полученных нами соединений соответствует данным Черняева и Якшина для аналогичных аммиачных производных, что также является аргументом в пользу правильности наших заключений.

Поступило в редакцию

12 февраля 1951 г.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Вюрц. *Ann.* 1850, **76**, 323 [11].
2. С. М. Иергенсен. *Изв. Ин-та платины АН СССР*, 1933, вып. 11, 196—197.
3. Л. А. Чугаев и Н. К. Пшеницын. *ЖРФХО*, 1916, **48**, 1955; *ВЛ.*, 1919, **236**.
4. В. В. Лебединский и В. А. Головня. *Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР*, 1947, вып. 20, 95.
5. А. А. Гринберг. *Изв. Ин-та платины АН СССР*, 1933, вып. 11, 95—110.
6. В. В. Лебединский и В. А. Головня. *Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР*, 1948, вып. 21, 32; 1948, вып. 22, 168.
7. А. А. Гринберг. *Изв. Ин-та платины АН СССР*, 1928, вып. 6, 131—132.
8. И. И. Черняев и М. М. Якшин. *Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР*, 1940, вып. 17, 35—43.