

И. И. ЧЕРНЯЕВ и О. Н. АДРИАНОВА

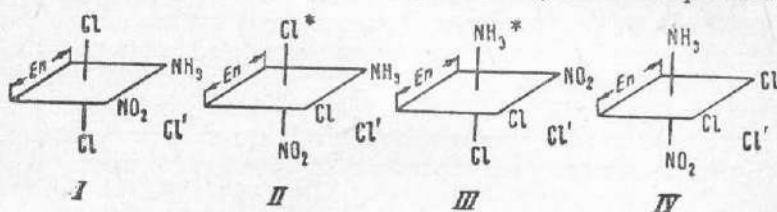
О ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИИ ТРИАМИНА СОСТАВА



Сообщение 1

Настоящее исследование предпринято с целью продолжить работы И. И. Черняева по изучению геометрической изомерии комплексных соединений четырехвалентной платины. Им был изучен ряд стереоизомерных соединений, относящихся к диацитотетраминовому [1], триацитотриаминовому [1, 2, 3, 4, 5] и тетрацитодиаминовому [2, 6] классам.

Наиболее хорошо изученным был тип моноциклического триамина с хлором и нитрогруппой в качестве кислых заместителей. Например, для этилендиаминаммина* состава $(EnNH_3PtCl_2NO_2)Cl$ из четырех возможных



Фиг. 1

по теории Вернера геометрических изомеров И. И. Черняевым [1] были получены три первых конфигурации [фиг. 1], и две из них (II и III), обладающие зеркальной изомерией (на фигурах обозначены звездочкой), разделены на оптические антиподы.

При замене аммиака в молекуле этого триамина на метиламин [4] или на пиридин [1] и сравнении свойств у изомерных форм удалось подметить, что ряд характерных свойств (отношение к действию щелочи, аммиака и др.) определяется геометрической конфигурацией и существенно не меняется у сходно построенных соединений с различным составом аминной части молекулы.

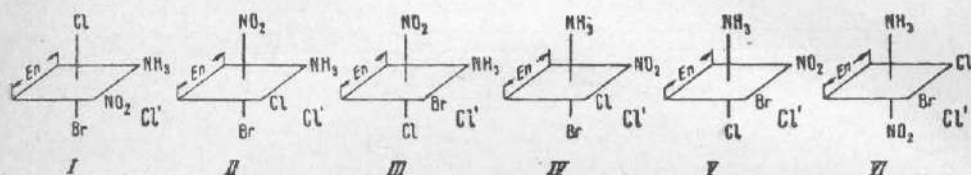
Мы решили продолжить изучение геометрической изомерии для типа моноциклического триамина, усложнив состав кислой части молекулы. Путем замещения в триамине $[EnNH_3PtCl_2NO_2]Cl$ одного атома хлора на бром мы переходим, при сравнительно малом химическом изменении состава молекулы, к существенному изменению ее конфигурации. Значительно увеличивается число геометрических изомеров, а особенно значительно возрастает число оптически деятельных форм. Как видно из фиг. 2, октаэдрическая модель дает возможность построить для этого соединения шесть

* В дальнейшем изложении мы будем условно называть этилендиаминаммины прото триаминами.

стереоизомерных форм, причем каждая из них обладает энантиморфизмом.

Благодаря такому многообразию изомеров в первую очередь возникает вопрос, способны ли они все существовать в виде устойчивых химических соединений, не претерпевающих явления перехода друг в друга? В случае возможности получения этих изомеров можно поставить задачу изучить на данном объекте влияние любых внутрисферных перестановок на изменение констант оптической деятельности изомерных соединений.

В настоящем сообщении публикуется материал по синтезу трех первых триаминов, имеющих транс-конфигурации I, II и III (фиг. 2).



Фиг. 2

Основным принципом, которым мы пользовались в нашей работе, была закономерность транс-влияния, дающая возможность предвидеть направление реакций внутрисферных замещений. Учитывая порядок заместителей изучаемого нами соединения при расположении их в ряд по увеличению транс-влияния $\text{En} \dots \text{NH}_3 < \text{Cl} < \text{Br} < \text{NO}_2$, а для кислых заместителей также по увеличению прочности их связи с платиной, нам удалось разработать схемы синтезов транс-триаминов и осуществить их на опыте.

Группа транс-триаминов генетически связана с триаминами двухвалентной платины. Ряд известных реакций окисления описанного ранее нитропроизводного соли типа Клеве $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{PtCl}$ [1, 8], в процессе которых аминная группировка молекулы не разрушается, дал возможность использовать это соединение для синтеза всех трех транс-триаминов.

1. СИНТЕЗ ЭТИЛЕНДИАМИНАМИННИТРОХЛОРОБРОМОПЛАТЕХЛОРИДА $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClBrPtCl}$ (ИЗОМЕР I)

Для синтеза изомера строения $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClBrPtCl}$ * (I — фиг. 2) мы использовали продукт окисления хлором триамина $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{PtCl}$, который имеет состав $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}$. Транс-конфигурация дихлоропроизводного была ранее доказана реакцией его восстановления и реакцией взаимодействия с аммиаком, которая приводит к образованию тетрамина $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClNH}_3\text{PtCl}_2$. Цис-строение последнего, в свою очередь, было абсолютно доказано путем разделения его на оптические антиподы [1]. Следовательно, наиболее лабильным местом молекулы транс-дихлорида является ось $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Cl}$, один из хлоров которой должен быть заменен на бром для получения изомера I.

Способ I. Взаимодействие транс-дихлорида $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}$ с бромидом калия

При действии на $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}$ одной молекулы KBr происходит замещение одного из подвижных атомов хлора на бром по уравнению



* Все приводимые ниже пространственные формулы будут написаны в строчку по методу, предложенному И. И. Черняевым [7].

Реакция протекает при нагревании на водяной бане концентрированного раствора дихлорида с небольшим избытком (2.0—2.5%) бромида калия до начала кристаллизации. При медленном охлаждении из раствора выделяются крупные, хорошо образованные кристаллы призматической формы, состава, отвечающего формуле $EnNH_3NO_2ClBrPtCl$. Если исходный дихлорид достаточно чист, то перекристаллизовывать соль не требуется. Выход—70—80%. Кристаллизационной воды соединение не содержит.

Помещенные ниже анализы на Pt производились обычным методом разложения навески соли в присутствии серной кислоты. Сумма внешних и внутренних галогенов определялась весовым методом из восстановленных чистым цинком растворов комплексного соединения [7].

Для определения внешнего галогена к холодному раствору навески соли приливали удвоенное против теории количество раствора нитрата серебра, и галоидное серебро отфильтровывалось через 5—10 минут после осаждения, так как при фильтровании его через 1—2 часа часто получались завышенные против теории цифры, за счет гидролиза внутрисферного галогена.

Для раздельного определения хлора и брома был применен обычный в аналитической химии метод потенциометрического титрования галогенов. Навеску комплексного соединения восстанавливали спеканием с содой. После разложения соды 25% раствором серной кислоты, раствор отфильтровывали от платины и нагревали до полного удаления углекислого газа. Полученный таким способом раствор смеси галогенидов титровали 0.05 N раствором $AgNO_3$.

Растворимость соединений определялась при 20°, причем первую пробу брали через четыре часа после погружения сосуда в термостат, а вторую — через два часа после первой.

Для $EnNH_3NO_2ClBrPtCl$ получены следующие результаты анализов:

0.0598 г вещества дали	0.0242 г Pt
0.0530 г »	» 0.0220 » Pt
0.0688 г »	» 0.0286 » Pt
0.0524 г »	» 0.0218 » Pt

Найдено: Pt — 41.46; 41.50; 41.56; 41.62%

Вычислено для $EnNH_3NO_2ClBrPtCl$: Pt—41.62%

0.0842 г вещества дали	0.0269 г AgCl
0.1367 г »	» 0.0446 г AgCl
0.0904 г »	» 0.0920 г $\Sigma Ag(Cl_2 + Br)$
0.1515 г »	» 0.1527 г $\Sigma Ag(Cl_2 + Br)$
0.1174 г »	» 0.02570 г Br
0.1174 г »	» 0.02019 г Br
0.1174 г »	» 0.01714 г Cl
0.1174 г »	» 0.01697 г Cl

Найдено: $Cl_{\text{полн}}$ — 7.90; 8.06%; $\Sigma(Cl_2 + Br)$ — 32.30; 32.05%

Найдено: Br — 17.51; 17.19%; Cl — 14.59; 14.45%; Cl : Br — 1.87 : 1; 1.89 : 1

Вычислено для $EnNH_3NO_2ClBrPtCl$: $Cl_{\text{полн}}$ — 7.55%; $\Sigma(Cl_2 + Br)$ — 32.15%;

Br — 17.03%; Cl — 15.11%; Cl : Br — 2.1

Определение растворимости $EnNH_3NO_2ClBrPtCl$

0.9097 г раствора дали	0.3458 г сухой соли.	Растворимость — 38.01%
0.6635 г »	» 0.2529 г »	» Растворимость — 38.11%

Растворимость для исходного дихлорида [8] $EnNH_3NO_2Cl_2PtCl$ = 58.8; 56.8%.

Определение электропроводности $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClBrPtCl}$ при 25° дало следующие цифры, характеризующие вещество как двухионный электролит, подвергающийся довольно значительному гидролизу во времени:

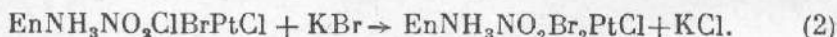
Таблица 1
Молекулярная электропроводность
 $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClBrPtCl}$ при 25°

ν	1000	2000	4000	л/моль
μ	105.3	108.7	111.0	$\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$

при $\nu=1000$ л/моль

t (в мин.)	μ $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$	t (в мин.)	μ $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$
10	106.7	70	132.0
20	113.6	80	134.1
30	119.4	90	136.1
40	123.3	100	138.1
50	126.6	110	140.0
60	129.2	120	141.8

Полученный триамин по способу образования должен иметь транс-хлорбром конфигурацию, отвечающую изомеру I. Но возникает вопрос, является ли полученное соединение действительно химическим соединением или изоморфной смесью дихлор- и дибромпроизводных? Дело в том, что, согласно принципу трансвлияния, атом хлора в хлорбромиде $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClBrPtCl}$ должен обладать большей подвижностью, чем в молекуле дихлорида $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}$. Благодаря этому казалось возможным, что образование дибромзамещенного (уравнение 2) пойдет быстрее, чем монобромзамещенного (уравнение 1), и в растворе образуется дибромид и эквивалентное количество непрореагировавшего дихлорида:



Однако, поскольку химическая индивидуальность полученного соединения была доказана его реакциями замещения, приводимыми ниже, приходится сделать вывод, что образующееся в растворе дибромпроизводное не может существовать в присутствии избытка $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}$ и реагирует с ним с образованием хлорбромида по уравнению:



Для подтверждения справедливости этого положения нами было исследовано взаимодействие между чистыми транс-дибром- и транс-дихлорнитротриaminaми.

Способ II. Взаимодействие $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}$ с $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Br}_2\text{PtCl}$

Необходимый для проведения реакции (3) триаминнитродибромоплатехлорид образуется при окислении бромом триамина $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{PtCl}$:



Также как при окислении $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{PtCl}$ хлором, окислению подвергается атом платины, а нитро-группа остается незатронутой.

Для получения $EnNH_3NO_2Br_2PtCl$ в холодный 20% раствор исходной соли по каплям прибавляют бром до появления исчезающей при встряхивании яркожелтой окраски. После упаривания раствора на водяной бане и медленного его охлаждения выделяются сростки крупных призматической формы кристаллов яркого желто-оранжевого цвета. Состав их отвечает чистому соединению состава $EnNH_3NO_2Br_2PtCl$. Выход — 90—95%. Кристаллизационной воды не содержат.

0.0713 г вещества дали 0.0270 г Pt
 0.0683 г » » 0.0259 г Pt
 0.1290 г » » 0.0490 г Pt

Найдено: Pt — 37.86; 37.92; 37.98%

Вычислено для $EnNH_3NO_2Br_2PtCl$: Pt — 38.02%

0.1253 г вещества дали 0.0389 г AgCl
 0.0984 г » » 0.0991 г $\Sigma Ag(Br_2 + Cl)$
 0.0967 г » » 0.03054 г Br
 0.1517 г » » 0.04740 г Br
 0.0967 г » » 0.00657 г Cl
 0.1517 г » » 0.01020 г Cl

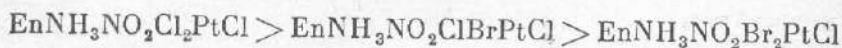
Найдено: $Cl_{\text{ион}}$ — 7.67%; $\Sigma(Br_2 + Cl)$ — 37.89%; Br — 31.58%; 31.24%; Cl — 6.79%;
 6.73%; Cl : Br — 1 : 2.06; 1 : 2.05

Вычислено для $EnNH_3NO_2Br_2PtCl : Cl_{\text{ион}}$ — 6.90%; $\Sigma(Br + Cl)$ — 38.02%;
 Br — 31.12%; Cl — 6.90%; Cl : Br — 1 : 2

Определение растворимости $EnNH_3NO_2Br_2PtCl$

0.5263 г раствора дали 0.1903 г сухого вещества. Растворимость — 36.15%
 0.5980 г » » 0.2162 г » » — 36.15%

Как видно из приведенных данных, растворимость в ряду



уменьшается, причем введение одного атома брома в $EnNH_3NO_2Cl_2PtCl$ сильно снижает растворимость соединения, а введение второго атома лишь незначительно изменяет ее.

Т а б л и ц а 2

Молекулярная электропроводность $EnNH_3NO_2Br_2PtCl$ при 25°

$v = 1000$ 2000 4000 л/моль
 $\mu = 98.34$ 100.07 105.16 $ом^{-1} \cdot см^2$

при $v = 1000$ л/моль

t (в мин.)	μ $ом^{-1} \cdot см^2$	t (в мин.)	μ $ом^{-1} \cdot см^2$
25	98.84	95	115.63
35	100.14	105	116.84
45	101.94	115	117.94
55	105.63	125	119.10
65	107.52	135	121.23
75	110.03	145	124.13
85	113.04	155	125.33

Для получения $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClBrPtCl}$ 20% раствор транс-дибромопроизводного (доказательство строения см. ниже) нагревали на водяной бане с эквимолекулярным количеством дихлоропроизводного до начала кристаллизации. При медленном охлаждении из раствора выделялись однородные кристаллы с окраской, средней между окраской исходных компонентов, и по составу отвечающие $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClBrPtCl}$. Выход — 90—95%. Кристаллизационной воды не содержат.

Анализ соединения дал следующие результаты:

0.0640 г вещества дали 0.0266 г Pt
 0.0917 г » » 0.0380 г Pt
 0.0770 г » » 0.0321 г Pt

Найдено: Pt — 41.56; 41.43; 41.68%

Вычислено для $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClBrPtCl}$: Pt 41.62%

0.1274 г вещества дали 0.0368 г AgCl
 0.0945 г » » 0.0238 г AgCl
 0.0684 г » » 0.0703 г $\Sigma\text{Ag}(\text{Cl}_2 + \text{Br})$
 0.1172 г » » 0.01990 г Br
 0.1172 г » » 0.02010 г Br
 0.1172 г » » 0.01710 г Cl
 0.1172 г » » 0.01690 г Cl

Найдено: $\text{Cl}_{\text{кон}}$ — 7.14; 7.79%; $\Sigma(\text{Cl}_2 + \text{Br})$ — 32.66%; Br — 16.97; 17.15%;
 Cl — 14.60; 14.46%; Cl : Br — 1.93 : 1; 1.88:1

Вычислено для $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClBrPtCl}$: $\text{Cl}_{\text{кон}}$ — 7.55%; $\Sigma(\text{Cl}_2 + \text{Br})$ — 32.15%;
 Br — 17.03%; Cl — 15.11%; Cl : Br — 2 : 1

Результаты определения растворимости $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClBrPtCl}$ совпадают с растворимостью этой же соли, полученной первым способом (см. стр. 11):

1.0647 г раствора дали 0.4082 г сухого вещества. Растворимость — 38.33%
 0.886 г » » 0.3440 г » » — 38.70%

Определение их совместной растворимости дало цифру, почти совпадающую с их раздельной растворимостью:

1.7685 г раствора дали 0.3028 г сухого вещества. Растворимость 39.40%
 0.9274 г » » 0.3704 г » » 39.94%

Определение показателей преломления образцов соли, полученных двумя способами, дало совпадающие результаты: кристаллы двусонные, $N_g = 1.776$; $N_p = 1.73$.

Дибромохлорид и дихлорохлорид имеют отличные показатели преломления:

$\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Br}_2\text{PtCl}$ — $N_g > 1.776$; $N_p = 1.743$

$\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}$ — $N_g = 1.77 - 1.78$; $N_p = 1.68$

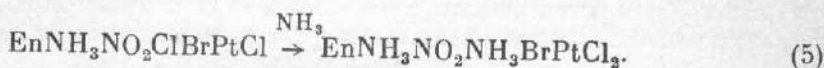
Таким образом, на основании данных растворимости и кристаллооптических констант можно считать доказанной идентичность хлоробромопроизводных, полученных двумя способами.

Реакции, подобные описанному выше взаимодействию между транс-дихлоридом и транс-дибромидом с образованием смешанного хлорбромиды, наблюдались также в работе И. И. Черняева и Г. С. Муравейской [9] над реакциями солей типа Бломстранда. Объясняются они сильным, но в то же время различным транс-влиянием обоих галогенов. В исходной

смеси солей имеются две различные подвижные группы — хлор и бром, что создает возможность обмена их местами с образованием хлоробромидов. Хлоробромид является более устойчивым соединением, неспособным обратно перейти в смесь $EnNH_3NO_2Cl_2PtCl$ и $EnNH_3NO_2Br_2PtCl$, так как благодаря большему транс-влиянию брома во всех молекулах хлоробромидов наиболее подвижным является хлор, и реакция (3) может протекать только в прямом направлении. Для подтверждения строения полученных триаминов $EnNH_3NO_2ClBrPtCl$ и $EnNH_3NO_2Br_2PtCl$ нами были исследованы их химические реакции.

а) Взаимодействие $EnNH_3NO_2ClBrPtCl$ с аммиаком

При действии аммиака на этилендиаминхлоробромоплатехлорид, в полном согласии с теорией, происходит вступление только одной молекулы аммиака на место хлора, лабильзованного бромом, с образованием тетрамина (уравнение (5)), совершенно аналогично действию аммиака на $EnNH_3NO_2Cl_2PtCl$ [1]:



Слабо транс-влияющий аммиак не лабильзует связи Pt — Br в образовавшемся тетрамине, и поэтому дальнейшего вступления аммиака в молекулу не происходит.

$EnNH_3NO_2NH_3BrPtCl_2$ получается при действии удвоенного против теории количества аммиака на концентрированный раствор триамина. Появляющаяся вначале окраска амидодиамина быстро исчезает, раствор заметно светлеет, и через некоторое время (10—15 минут) начинают выделяться светложелтые кристаллы тетрамина указанного состава. Соль кристаллизуется без воды. Выход — около 80—85%. Из фильтрата при осторожном действии соляной кислоты можно выделить еще небольшое количество чистого вещества.

Реакцию можно также проводить, действуя концентрированным аммиаком на сухую соль $EnNH_3NO_2ClBrPtCl$ из расчета 1.5—2 см³ аммиака на 1 г триамина. Соль быстро растворяется, и при энергичном перемешивании раствора стеклянной палочкой начинает выделяться мелкокристаллический тетрамин $EnNH_3NO_2NH_3BrPtCl_2$.

Анализ тетрамина, полученного двумя способами, дал следующие результаты:

I 0.0680 г вещества дали 0.0274 г Pt
II 0.0614 г » » 0.0247 г Pt

Найдено: Pt — 40.29; 40.22%

Вычислено для $EnNH_3NO_2NH_3BrPtCl_2$: Pt — 40.16%

I 0.1215 г вещества дали 0.01754 г Cl_{ион}
I 0.1300 г » » 0.0755 г AgCl
I 0.0787 г » » 0.0763 г ΣAg(Cl₂ + Br)
II 0.1215 г » » 0.1172 г ΣAg(Cl₂ + Br)
II 0.1215 г » » 0.0186 г Br
II 0.1215 г » » 0.0179 г Cl

Найдено: Cl_{ион} — 14.43; 14.36%; Σ(Cl₂ + Br) — 30.81; 30.67%; Br — 15.36%;
Cl — 14.73%; Cl : Br — 2.17 : 1

Вычислено для $EnNH_3NO_2NH_3BrPtCl_2$: Cl_{ион} — 14.58%; Σ(Cl₂ + Br) — 31.02%;
Br — 16.44%; Cl — 14.58%; Cl : Br — 2 : 1

Определение растворимости $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{BrPtCl}_2$

1.4603 г раствора дали 0.1037 г сухого вещества. Растворимость — 7.10%
 1.3792 г » » 0.1029 г » » » — 7.41%

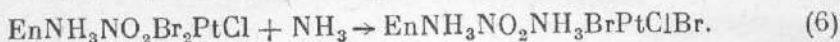
Определение электропроводности $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{BrPtCl}_2$ при 25° подтвердило его трехионное строение.

ν	500	1000	2000	4000	8000	л/моль
μ	216.62	229.54	237.49	245.43	268.38	ом ⁻¹ ·см ²

Гидролизу во времени соединение не подвергается. При $\nu = 4000$ л/м электропроводность $\mu = 245.43$ ом⁻¹·см² и не меняет своей величины в течение 4 часов, что вполне согласуется со строением тетрамина, в котором бром, не имея кислого заместителя в транс-положении, прочно удерживается во внутренней сфере.

б) Взаимодействие $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Br}_2\text{PtCl}$ с аммиаком

Реакция дибромтриамина $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Br}_2\text{PtCl}$ с аммиаком протекает так же, как требует того принцип транс-влияния для транс-конфигурации, с образованием этилендиаминаминнитроамминбромоплатехлоридбромида:



Реакцию проводили аналогично описанной выше для хлорбромтриамина. Выпадающий в первую фракцию тетраминхлоридбромид не совсем чист вследствие равноценности двух внешнесферных галогенов, легкий обмен которых в растворе не может привести к выпадению в твердую фазу чистого продукта с соотношением $\text{Cl}_{\text{ион}} : \text{Br}_{\text{ион}} = 1 : 1$. Анализ его дал следующие результаты:

0.0619 г вещества дали 0.0239 г Pt
 0.0511 г » перекристаллизованного вещества дали 0.0190 г Pt
 Найдено: Pt — 37.47; 37.18%

Вычислено для $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{BrPtClBr}$: Pt — 36.80%

0.1326 г перекристаллизованного вещества дали 0.01604 г $\text{Br}_{\text{ион}}$

0.1326 г » » » 0.01075 г $\text{Cl}_{\text{ион}}$

0.1326 г » » » 0.0806 г $\Sigma\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Br})_{\text{ион}}$

Найдено: $\text{Br}_{\text{ион}}$ — 12.09%; $\text{Cl}_{\text{ион}}$ — 8.06%; $\Sigma(\text{Cl} + \text{Br})_{\text{ион}}$ — 21.17%;

Cl : Br — 1 : 1.5

Вычислено для $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{BrPtClBr}$: $\text{Br}_{\text{ион}}$ — 15.06%; $\text{Cl}_{\text{ион}}$ — 6.68%;

$\Sigma(\text{Cl} + \text{Br})_{\text{ион}}$ — 21.74%; Cl : Br — 1 : 1

Общее количество раствора нитрата серебра, которое пошло на титрование внешних галогенов, соответствует двум ионам. При осторожном действии соляной кислоты на фильтрат после отделения первой порции тетрамина можно выделить чистый тетраминдихлорид состава $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{BrPtCl}_2$.

Данные анализов:

0.0600 г вещества дали 0.0240 г Pt

Найдено: Pt — 40.00%

Вычислено для $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{BrPtCl}_2$: Pt — 40.16%

0.1215 г вещества дали 0.0712 г Ag Cl

0.1194 г » » 0.1183 г $\Sigma\text{Ag}(\text{Cl}_2 + \text{Br})$

0.1194 г » » 0.02441 г Br

0.1194 г » » 0.01619 г Cl

Найдено: $\text{Cl}_{\text{ион}}$ — 14.49%; $\Sigma(\text{Cl}_2 + \text{Br})$ — 31.49%; Br — 17.93%; Cl — 13.56%;

Cl : Br — 1.75 : 1

Вычислено для $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{BrPtCl}_2$: $\text{Cl}_{\text{ион}}$ — 14.58%; $\Sigma(\text{Cl} + \text{Br})$ — 31.02%;

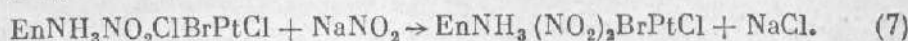
Br — 16.44%; Cl — 14.58%; Cl : Br — 2 : 1

Образование бромтетрамина из дибромтриамина показывает, что бром, так же как и хлор, под лабализующим связью Pt — Br действием другого атома брома, легко замещается на аминогруппу. Следовательно, если бы полученный нами первый изомер строения $EnNH_3NO_2ClBrPtCl$ представлял собой не химическое соединение, а изоморфную смесь дихлор- и дибромопроизводных, тогда при действии на такую смесь аммиака каждый из ее компонентов реагировал бы с образованием соответствующих им тетраминов: $EnNH_3NO_2NH_3ClPtCl_2$ и $EnNH_3NO_2NH_3BrPtClBr$.

Образование такой смеси, которая по содержанию платины и общих галогенов соответствует индивидуальному $EnNH_3NO_2NH_3BrPtCl_2$, проявилось бы в завышенных цифрах общих внешнесферных галогенов и в двух скачках на кривой их потенциометрического титрования. Как видно из приведенных выше цифр анализов, этого явления не наблюдалось, и мы можем считать исходный триамин конфигурации I (фиг. 2) индивидуальным химическим соединением.

в) Взаимодействие $EnNH_3NO_2ClBrPtCl$ с нитритом натрия

Если действовать на охлажденный концентрированный раствор соли теоретическим количеством нитрита натрия, то подвижный атом хлора замещается на нитрогруппу, и происходит выделение светлых желто-зеленоватых кристаллов, отвечающих по составу триаминдинитробромоплатхлориду:



Данные анализов:

0.0859 г перекристаллизованного вещества дали 0.0349 г Pt
0.0838 г » » » 0.0340 г Pt

Найдено: Pt — 40.62; 40.57%

Вычислено для $EnNH_3(NO_2)_2BrPtCl$: Pt — 40.70%

0.1343 г перекристаллизованного вещества дали 0.0416 г AgCl

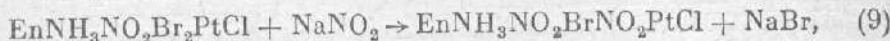
0.0433 г » » » 0.00725 г Br

0.0433 г » » » 0.00315 г Cl

Найдено: Cl_{мон} — 7.65%; Br — 16.76%; Cl — 7.28%; Cl : Br — 1 : 1.1

Вычислено для $EnNH_3(NO_2)_2BrPtCl$: Cl_{мон} — 7.39%; Br — 16.66%; Cl — 7.39%; Cl : Br : — 1 : 1

В случае смеси $EnNH_3NO_2Cl_2PtCl$ и $EnNH_3NO_2Br_2PtCl$ должны были бы одновременно образоваться бром-дис-динитро- и хлор-дис-динитротриамина по уравнениям:

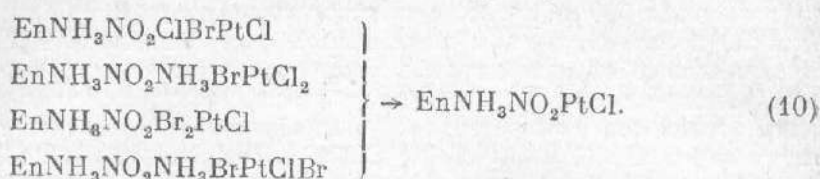


состав смеси которых отличен от состава полученного бромдинитропроизводного $EnNH_3NO_2BrNO_2PtCl$.

г) Восстановление $EnNH_3NO_2ClBrPtCl$ и $EnNH_3NO_2Br_2PtCl$

Для окончательного подтверждения строения полученных триаминов $EnNH_3NO_2Br_2PtCl$ и $EnNH_3NO_2ClBrPtCl$ мы воспользовались методом восстановления их до соединений двухвалентной платины. В случае, если восстановление не сопровождается побочными реакциями, то как для триаминов, так и для производных от них тетраминов следовало ожидать обра-

зования одного и того же триамина типа соли Клеве (уравнение (10)), который генетически связан с ними по способу образования:



Восстановление этих солей проводили солянокислым гидразином в слабощелочной среде. Из полученных бесцветных растворов действием хлороплатинита во всех случаях удалось выделить малорастворимый характерного розового цвета хлороплатинит соли Клеве, по составу отвечающий $[\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Pt}]_2\text{PtCl}_4$.

Получены следующие результаты анализов:

для продукта восстановления $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClBrPtCl}$	
0.0688 г вещества дали	0.0412 г Pt
0.1041 г » »	0.0641 г AgCl
0.0875 г перекр. вещества дали	0.0527 г Pt
0.1065 г » »	0.0624 г AgCl
для продукта восстановления $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{BrPtCl}_2$	
0.0736 г вещества дали	0.0446 г Pt
0.0632 г » »	0.0378 г Pt
0.0587 г » »	0.0390 г AgCl
для продукта восстановления $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Br}_2\text{PtCl}$	
0.0687 г вещества дали	0.0412 г Pt
0.0452 г » »	0.0279 г AgCl
для продукта восстановления $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{BrPtClBr}$	
0.0595 г вещества дали	0.0356 г Pt
0.1153 г » »	0.0696 г AgCl
Найдено: Pt — 59.88; 60.17; 60.59; 59.81; 59.97; 59.83%	
» Cl — 15.22; 14.49; 16.43; 15.26; 14.86%	
Вычислено для $[\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Pt}]_2\text{PtCl}_4$:	Pt — 60.22%
» » »	Cl — 14.57%

Таким образом на основании всех приведенных реакций строение полученного первого изомера исследуемого триамина следует окончательно признать соответствующим конфигурации I (фиг. 2), а строение дибромнитротриамина — конфигурации I (фиг. 6, см. стр. 30).

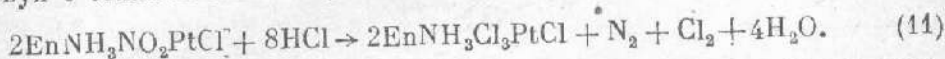
д) Взаимодействие $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClBrPtCl}$ и $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Br}_2\text{PtCl}$ со щелочами

Действие щелочей на растворы $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{ClBrPtCl}$ и $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Br}_2\text{PtCl}$ протекает совершенно аналогично действию их на изомер I соответствующего дихлорпроизводного (фиг. 1). Появляющееся в первый момент после прибавления щелочи характерное для амидореакции покраснение растворов быстро исчезает, и кристаллический амид не выделяется. Растворы постепенно мутнеют, приобретают бурю окраску, и через некоторое время выделяются черные аморфные осадки продуктов осмоления амидов.

Как было ранее замечено, сходно построенные триамины дихлоронитротриамина не меняют своего отношения к амидореакции при замене аммиака на пиридин [1] и метиламин [4]. Как видно из настоящего опыта, полная или частичная замена хлора в $[\text{EnNH}_3\text{PtNO}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ на бром также не изменила отношения триаминов с транс-дигалогенной группировкой к действию щелочи.

2. СИНТЕЗ ЭТИЛЕНДИАМИНАМИНХЛОРОНИТРОБРОМОПЛАТЕХЛОРИДА $EnNH_3ClNO_2BrPtCl$ (ИЗОМЕР II)

В отличие от изомера I, в состав которого входит нитротриамин двува-
лентной платины, конфигурация изомера II генетически связана с хлор-
триамином $EnNH_3ClPtCl$. Для получения этой группировки в составе
синтезируемого нами соединения мы воспользовались известной ранее
реакцией нитросоли типа Клеве $EnNH_3NO_2PtCl$ с концентрированной
соляной кислотой [4, 8]. Эта реакция заключается в том, что аммиак, не
имеющий кислого транс-заместителя, остается прочно связанным в моле-
куле, а замещению на хлор подвергается NO_2 -группа, которая, взаимодей-
ствуя с соляной кислотой, вызывает окисление платины:

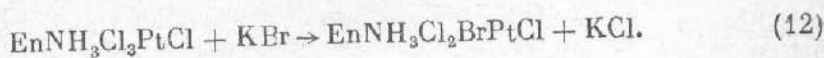


Дальнейшие реакции замещения у трихлортриамин $EnNH_3Cl_3PtCl$,
которые должны привести к соединению конфигурации изомера II, не пред-
ставляют трудности, так как они должны протекать на наиболее лабиль-
ной координате молекулы $Cl - Pt - Cl$.

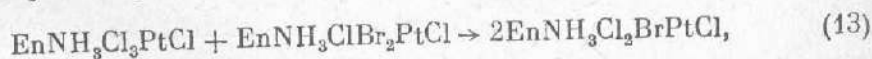
Важным в данном случае является вопрос о последовательности вве-
дения кислых групп в молекулу. Учитывая возможность обратимости
реакций замещения хлора против NO_2 -группы за счет ее большой транс-
активности, мы считали правильным сначала вводить бром, а затем уже
 NO_2 -группу в молекулу трихлортриамин.

Взаимодействие $EnNH_3Cl_3PtCl$ с бромидом калия

При действии одной молекулы бромида калия на трихлорид происхо-
дит совершенно гладкое замещение одного из хлоров на координате
 $Cl - Pt - Cl$ на бром по уравнению:



Очевидно, что возможность получения монобромида $EnNH_3Cl_2BrPtCl$
без заметных примесей дибромохлорида $EnNH_3ClBr_2PtCl$ и трихлорида
 $EnNH_3Cl_3PtCl$ обусловлена протеканием между ними реакции обмена:



подобной разобранный выше реакции образования изомера I
 $EnNH_3NO_2ClBrPtCl$.

$EnNH_3Cl_2BrPtCl$ образуется при действии одной молекулы бромида
калия на 10% раствор трихлоропроизводного и нагревании реакционной
смеси на водяной бане. Из раствора, упаренного до начала кристаллизации,
при охлаждении выделяются однородные кристаллы, отвечающие
составу монобромида.

При получении $EnNH_3Cl_2BrPtCl$ требуется соблюдение следующих
условий: во-первых, исходный $EnNH_3Cl_3PtCl$ должен быть дважды перекри-
сталлизован, так как даже чистый по анализам, но не перекристаллизован-
ный продукт содержит следы примесей, которые дают с бромидом действие
продукты невыясненного состава. Вторым условием является действие
строго теоретического количества бромида калия, так как избыток его
вызывает дальнейшее частичное замещение второго хлора на бром в
 $EnNH_3Cl_2BrPtCl$, а это сказывается на чистоте продукта взаимодействия
его с нитритом натрия, как это будет ясно из дальнейшего изложения.

$\text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{BrPtCl}$ не содержит кристаллизационной воды. Выход — 80—85%. Анализ его дал следующие результаты:

0.0563 г вещества дали 0.0239 г Pt
 0.0681 г » » 0.0289 г Pt
 0.0640 г » » 0.272 г Pt

Найдено: Pt — 42.45; 42.43; 42.50%

Вычислено для $\text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{BrPtCl}$: Pt — 42.58%

0.1073 г вещества дали 0.0357 г AgCl
 0.1146 г » » 0.1534 г $\Sigma \text{Ag}(\text{Cl}_2 + \text{Br})$
 0.1146 г » » 0.02085 г Br
 0.1146 г » » 0.02684 г Cl

Найдено: $\text{Cl}_{\text{ион}}$ — 8.06%; $\Sigma(\text{Cl}_2 + \text{Br})$ — 40.37%; Br — 18.19%; Cl — 23.42%;
 Cl : Br — 2.89 : 1

Вычислено для $\text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{BrPtCl}$: $\text{Cl}_{\text{ион}}$ — 7.73%; $\Sigma(\text{Cl}_2 + \text{Br})$ — 40.62%; Br — 17.42%;
 Cl — 23.19%; Cl : Br — 3 : 1

Несколько завышенное содержание брома при хорошем совпадении с теорией суммы галогенов объясняется тем, что потенциометрический метод дает тем большую ошибку в сторону увеличения содержания брома, чем меньше отношение брома к хлору в титруемой смеси.

Определение растворимости $\text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{BrPtCl}$ дало следующие результаты:

0.5158 г раствора дали 0.0825 г сухого вещества
 0.5969 г » » 0.0783 г » »
 Растворимость — 13.12; 15.99.

Определение электропроводности при 25° подтвердило строение $\text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{BrPtCl}$ в виде двухионного электролита.

Таблица 3

Молекулярная электропроводность
 $\text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{BrPtCl}$ при 25°

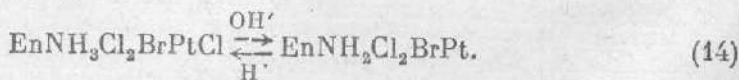
ν 1000 2000 4000 8000 л/моль
 μ 135.03 147.36 166.88 192.64 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$

при $\nu = 1000$ л/моль

t (в мин.)	μ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	t (в мин.)	μ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$
15	123.44	55	165.94
25	138.04	65	172.84
35	148.04	75	182.24
45	158.54	85	188.34

Быстрое возрастание электропроводности при разбавлении и во времени указывает на быстрый гидролиз внутрисферного хлора под действием транс-брома.

При действии щелочей монобромид $\text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{BrPtCl}$ дает, подобно исходному трихлориду, амид:



Но реакция не протекает в данном случае совершенно гладко и обратимо. В связи с легким гидролизом соединения щелочь действует одновременно как амидирующий и как гидролизующий агент. Так, при действии на насыщенный раствор соли щелочи происходит моментальное

покраснение раствора и выпадение в твердую фазу очень небольшого количества кристаллического амида. Оставленный над щелочным раствором амид в течение двух-трех минут превращается в светлые аморфные продукты гидролиза, которые не растворяются в кислотах.

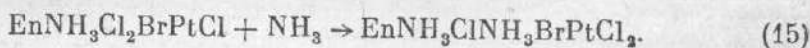
Для получения больших выходов амида нужно осторожно действовать щелочью на взвесь соли в небольшом количестве воды. Хлорид мгновенно превращается в яркокрасный амид, который, будучи отфильтрован и промыт водой, хорошо сохраняется на воздухе. Амид, полученный по этому способу, удерживает часть свободного хлора. Раствор амида в разбавленной азотной кислоте тотчас дает муть при прибавлении раствора ляписа.

0.0612 г амида дали 0.0282 г Pt
 0.0528 г « » 0.0243 г Pt
 0.0328 г » » 0.0374 г $\Sigma Ag(Cl_2 + Br)$
 Найдено: Pt — 46.07; 46.02%; $\Sigma(Cl_2 + Br)$ — 37.36%

Вычислено для $EnNH_3Cl_2BrPt$: Pt — 46.25%; $\Sigma(Cl_2 + Br)$ — 35.73%

Взаимодействие $EnNH_3Cl_2BrPtCl$ с аммиаком

Согласно транс-конфигурации (при восстановлении дает электролит двухвалентной платины), триаминдихлорбромоплатехлорид должен легко замещать хлор в транс-положении к бромю на аммиак с образованием цис-тетрамина $EnNH_3ClNH_3BrPtCl_2$ по уравнению:



К взвеси соли в воде (из расчета 4 см³ H₂O на 1 г соли) прибавляли удвоенное, против теоретического, количество аммиака. Через 10—15 мин., когда триамин полностью растворялся, начинал выделяться светложелтый тетрамин указанного состава. Осторожное подкисление раствора соляной кислотой ускоряет выпадение тетрамина. Соль кристаллизуется без воды. Выход — 45—50%.

Для $EnNH_3ClNH_3BrPtCl_2$ были получены следующие анализы:

0.0561 г вещества дали 0.0232 г Pt
 0.0573 г » » 0.0236 г Pt
 Найдено: Pt — 41.35; 41.18%;
 Вычислено для $EnNH_3ClNH_3BrPtCl_2$: Pt — 41.14%

0.0821 г вещества дали 0.01223 г Cl_{ион}
 0.0821 г » » 0.0503 г AgCl
 0.0562 г » » 0.01220 г Cl
 0.0562 г » » 0.09945 г Br

Найдено: Cl_{ион} — 14.90; 15.15%; Cl — 21.89%; Br — 17.69%;
 Cl : Br — 2.80 : 1

Вычислено для $EnNH_3ClNH_3BrPtCl_2$: Cl_{ион} — 14.91%;
 Cl — 22.36%; Br — 16.81%; Cl : Br — 3 : 1

Кристаллическое вещество, выпавшее из сильно подкисленного филтратата после отделения чистого тетрамина, имело окраску более яркую и дало анализы, соответствующие исходному триамину $EnNH_3Cl_2BrPtCl$:

0.0662 г вещества дали 0.0284 г Pt
 0.0740 г » » 0.0316 г Pt

Найдено: Pt — 42.90; 42.70%

Вычислено для $EnNH_3Cl_2BrPtCl$: Pt — 42.58%

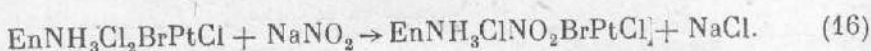
» » $EnNH_3ClNH_3BrPtCl_2$: Pt — 41.14%

Очевидно, при избытке соляной кислоты реакция (15) протекает справа налево благодаря значительной подвижности NH_3 , расположенного против брома.

Определение электропроводности для этой фракции дало: при $\nu=2000$ л/моль $\mu=155$ ом $^{-1}$.см 2 , что отвечает двухионному электролиту. При получении аналогичного хлортетрамина $\text{EnNH}_3\text{ClNH}_3\text{ClPtCl}_2$ [7] действие больших избытков соляной кислоты осаждало чистый продукт и не вызывало заметного вытеснения аммиака из внутренней сферы комплексного соединения.

Взаимодействие $\text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{BrPtCl}$ с нитритом натрия

Тот же хлор, который так легко заместился на аммиак в монобромиде $\text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{BrPtCl}$, должен быть вытеснен нитрогруппой с образованием этилендиаминаминхлоронитробромоплатехлорида по уравнению]



Это соединение по конфигурации должно отвечать изомеру II (фиг. 2) синтезируемого нами триамина.

Для получения $\text{EnNH}_3\text{ClNO}_2\text{BrPtCl}$ в охлажденный концентрированный раствор $\text{EnNH}_3\text{Cl}_2\text{BrPtCl}$ прибавляли две-три капли щелочи и всыпали теоретическую навеску нитрита. Раствор очень заметно светлел, и вскоре выделялось малорастворимое, светложелтое с зеленоватым оттенком вещество. Нужно отметить, что удвоенное против теории количество нитрита не вызывало заметного вступления второй нитрогруппы в молекулу. Под микроскопом соединение представляет характерные плоские таблички, которые можно получить в виде крупных кристаллов, если проводить реакцию из очень разбавленных растворов. Соль кристаллизуется без воды. Выход — 70—75%. Данные анализов:

0.1146 г вещества дали 0.0476 г Pt
0.1288 г » » 0.0535 г Pt

Найдено: Pt — 41.53; 41.63%;

Вычислено для $\text{EnNH}_3\text{ClNO}_2\text{BrPtCl}$: Pt 41.62%

0.0886 г вещества дали 0.0259 г AgCl
0.1197 г » » 0.0382 г AgCl
0.1197 г » » 0.02105 г Br
0.1197 г » » 0.02087 г Br
0.1197 г » » 0.01796 г Cl
0.1197 г » » 0.01834 г Cl

Найдено: $\text{Cl}_{\text{ион}}$ — 7.89; 7.22%; Br — 17.58; 17.53%; Cl — 15.00; 15.31%;
Cl : Br — 1.92 : 1; 1.97 : 1

Вычислено для $\text{EnNH}_3\text{ClNO}_2\text{BrPtCl}$: $\text{Cl}_{\text{ион}}$ — 7.55%; Br — 17.03%;
Cl — 15.11%; Cl : Br — 2 : 1

Определение растворимости $\text{EnNH}_3\text{ClNO}_2\text{BrPtCl}$ дало следующие результаты:

3.0328 г раствора дали 0.1359 г сухого вещества. Растворимость — 4.48%
2.5234 г » » 0.1140 г » » Растворимость — 4.51%

Показатели преломления $\text{EnNH}_3\text{ClNO}_2\text{BrPtCl}$: $N_g > 1.776$; $N_p = 1.716$.

Для молекулярной электропроводности $\text{EnNH}_3\text{ClNO}_2\text{BrPtCl}$ при 25° получены значения, указанные в табл. 4.

Таблица 4
Молекулярная электропроводность
 $EnNH_3ClNO_2BrPtCl$ при 25°

ν	1000	2000	4000	8000	л/моль
μ	110.65	116.61	117.72	118.32	$ом^{-1} \cdot см^2$

при $\nu = 1000$ л/моль

t (в мин.)	μ $ом^{-1} \cdot см^2$	t (в мин.)	μ $ом^{-1} \cdot см^2$
15	109.95	55	112.38
25	110.78	65	114.96
35	110.88	75	115.38
45	111.78	85	117.98

Триамин, которому мы приписываем строение $EnNH_3ClNO_2BrPtCl$ на основании пути его синтеза, проявляет резкое отличие в свойствах от триамина $EnNH_3NO_2ClBrPtCl$ (фиг. 2, I), строение которого было доказано выше (см. также таблицу 8). Во-первых, соединение $EnNH_3NO_2ClBrPtCl$ обладает значительно меньшей растворимостью; во-вторых, оно показывает значительно меньшую гидратацию во времени, и, наконец, различные значения кристаллооптических констант окончательно подтверждают то, что два полученных триамина одного и того же состава изомерны друг другу. Различие в строении сказывается и на различии в химических свойствах.

а) Взаимодействие $EnNH_3ClNO_2BrPtCl$ со щелочами

При действии щелочи даже на разбавленные растворы $EnNH_3ClNO_2BrPtCl$ появляется интенсивная окраска и быстро выпадает оранжевое кристаллическое вещество, по составу отвечающее амиду



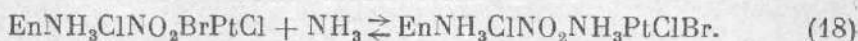
По отношению к избытку щелочи этот амид устойчив, легко растворяется в разбавленных кислотах и осаждается снова действием щелочи. Данные анализов для $EnNH_2ClNO_2BrPt$:

0.1123 г вещества дали 0.0521 г Pt
0.0545 г » » 0.0247 г Pt
0.0747 г » » 0.0339 г Pt
Найдено: Pt — 45.59; 45.15; 45.38%
Вычислено для $EnNH_2ClNO_2BrPt$: Pt — 45.13%
0.0677 г вещества дали 0.0527 г $\Sigma Ag(Cl + Br)$
Найдено: $\Sigma (Cl + Br)$ — 27.12%
Вычислено для $EnNH_2ClNO_2BrPt$: $\Sigma (Cl + Br)$ — 26.66%

Различное протекание амидореакции у изомеров I и II (фиг. 2) может служить косвенным подтверждением транс-нитрогалогенной конфигурации второго из них, так как если сравнить нитробромохлоротриамины с соответствующими соединениями ряда нитродихлоротриаминов, то наблюдается совершенно параллельное изменение явлений при амидореакции. А для аммиачного, пиридинового и метиламинового дихлоронитротриаминов образование осадка кристаллического амида служит индикатором на присутствие в транс-триамине координаты $Cl-Pt-NO_2$ и отличает их от изомеров с координатой $Cl-Pt-Cl$, которые не дают кристаллических амидов.

б) Взаимодействие $\text{EnNH}_3\text{ClNO}_2\text{BrPtCl}$ с аммиаком

Согласно строению изомера II, фиг. 2, можно было предсказать, что бром в транс-положении к нитрогруппе способен замещаться на аммиак с образованием тетрамина (уравнение (18)):



При действии избытка аммиака на раствор или сухую соль триамина образующийся в первый момент $\text{EnNH}_3\text{ClNO}_2\text{BrPt}$ быстро растворяется, вступая в реакцию с аммиаком. Однако выделения тетрамина из аммиачного раствора не наблюдается. При действии на него соляной кислоты в твердую фазу выделяется триамин, а не соответствующий уравнению (18) тетрамин, видимо, благодаря большой его растворимости и легкой обратимости реакции введения аммиака в транс-положение к нитрогруппе. Поскольку такое отношение к аммиаку у транс-нитрогалогенных конфигураций наблюдалось и ранее [9], реакция с аммиаком дает еще одно указание на строение второго изомерного триамина.

в) Восстановление $\text{EnNH}_3\text{ClNO}_2\text{BrPtCl}$

При восстановлении $\text{EnNH}_3\text{ClNO}_2\text{BrPtCl}$ должен образоваться хлор-триамин дивалентной платины по схеме



Отсутствие образования при восстановлении соли гидразином нерастворимого диамина подтвердило, что двумя отходящими группами при восстановлении являются кислые заместители, в полном соответствии с транс-конфигурацией триамина. Но анализ продукта восстановления, осажденного из раствора в виде хлороплатинита, показал, что отходящие при восстановлении нитро- и бромогруппы успевают частично заместить хлор в хлоротриаминахлороплатинохлориде $\text{EnNH}_3\text{ClPtCl}$.

0.0607 г вещества	далг	0.0355 г Pt
0.0745 г	»	» 0.0437 г Pt
0.1331 г	»	» 0.0070 г Br
0.1331 г	»	» 0.0187 г Cl

Найдено: Pt — 58.49; 58.65%
 » Br — 5.25%
 » Cl — 14.03%

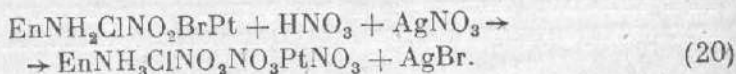
Вычислено для $[\text{EnNH}_3\text{ClPt}]_2[\text{PtCl}_4]$: Pt — 61.49%; Cl — 22.33%
 » $[\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Pt}]_2[\text{PtCl}_4]$: Pt — 60.22%; Cl — 14.57%
 » $[\text{EnNH}_3\text{BrPt}]_2[\text{PtCl}_4]$: Pt — 56.24%; Br — 15.37%;
 Cl — 13.61%

Таким образом опыт восстановления не позволяет определить, какой из галогенов в молекуле расположен против нитрогруппы, и сделать выбор между конфигурациями II и III (фиг. 2) для второго полученного нами триамина.

г) Взаимодействие $\text{EnNH}_3\text{ClNO}_2\text{BrPtCl}$ с AgNO_3

Судя по способу синтеза изомера II, бром должен находиться в транс-положении к нитрогруппе, но возникает вопрос, не будет ли он мигрировать в цис-положение, обмениваясь местами с хлором благодаря сильной транс-активности нитрогруппы. Нам удалось достаточно наглядно доказать отсутствие подобной изомеризации следующим образом. Поскольку большей

ионизуемостью в молекуле обладает галоген в транс-, а не в цис-положении к нитрогруппе, он должен в первую очередь осаждаться при действии ляписа согласно уравнению (20) и может быть определен весовым методом.



Раствор амида, в разбавленной азотной кислоте, нагревали на водяной бане с теоретическим количеством нитрата серебра. По мере осаждения галоидного серебра, его отфильтровывали на фильтр Шотта. Для полноты осаждения потребовалось около 5—8 часов нагревания. Взвешивание просушенного осадка галоидного серебра показало, что из молекулы осадился бром, как того требует теория для конфигурации II (фиг. 2). Для двух других транс-триаминов (I и III) наиболее подвижным галогеном должен быть хлор.

0.1007 г амида дали 0.0446 г AgX

Найдено: X = Cl — 10.95%

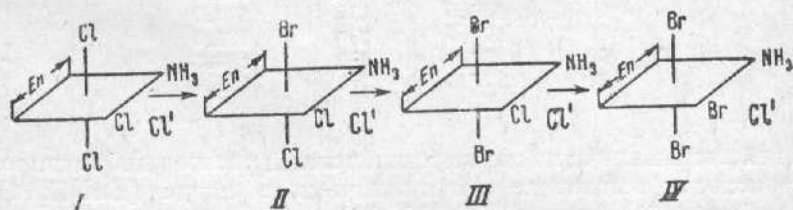
» X = Br — 18.84%

Вычислено для $EnNH_3ClNO_2BrPt$: Cl — 8.19%; Br — 18.47%

На основании приведенного выше материала мы с достаточной уверенностью можем сказать, что второму изомерному триаммину принадлежит конфигурация, соответствующая пути его синтеза.

3. СИНТЕЗ ЭТИЛЕНДИАМИНАМИНБРОМОНИТРОХЛОРОПЛАТЕХЛОРИДА $EnNH_3BrNO_2PtCl$ (ИЗОМЕР III)

Соединение, отвечающее транс-изомеру III, получается, как и изомер II, путем последовательных реакций замещения у трихлортриаммина $EnNH_3Cl_3PtCl$. Однако теория предвидит для него значительно более сложную схему образования. Дело в том, что в его конфигурации бром расположен против слабо транс-активного этилендиамина. Поэтому казалось возможным заместить этот хлор на бром только после замещения обоих лабильных атомов хлора, т. е. путем образования трибромтриаммина $EnNH_3Br_3PtCl$ (фиг. 3, IV) по следующей схеме:



Фиг. 3

Опыт показал, что реакция последовательного замещения атомов хлора на бром у $EnNH_3Cl_3PtCl$ протекает иначе.

Взаимодействие $EnNH_3Cl_3PtCl$ с бромидом калия

При действии молекулы KBr на трихлорид происходит замещение первого атома хлора на бром (фиг. 3, II).

При действии двух молекул KBr на трихлорид гладкого замещения двух атомов хлора на бром не происходит. Продукты реакции постоянного состава не имеют.

$[\text{EnNH}_2\text{PtClBr}_2]\text{Cl}$ получается при действии бромид калия в количестве трех (и более) молекул на молекулу трихлорида и нагревании реакционной смеси на водяной бане до начала кристаллизации. Первая фракция кристаллов, выпадающая при охлаждении раствора, неизменно соответствует продукту замещения двух атомов хлора на бром. Выход 80—85%.

0.0500 г вещества дали 0.0194 г Pt
 0.0528 г » » 0.0207 г Pt
 0.0588 г » » 0.0229 г Pt
 0.0502 г » » 0.0195 г Pt

Найдено: Pt — 38.80; 39.01; 38.94; 38.85%

Вычислено для $[\text{EnNH}_2\text{PtBr}_2\text{Cl}]\text{Cl}$: Pt—38.81%

0.1199 г вещества дали 0.0407 г AgCl
 0.0498 г » » 0.0652 г $\Sigma \text{Ag}(\text{Cl}_2 + \text{Br}_2)$
 0.1298 г » » 0.1714 г $\Sigma \text{Ag}(\text{Cl}_2 + \text{Br}_2)$

Найдено: $\text{Cl}_{\text{нон}}$ — 8.44%; $\Sigma(\text{Cl}_2 + \text{Br}_2)$ — 45.60; 45.99%

Вычислено для $[\text{EnNH}_2\text{PtBr}_2\text{Cl}]\text{Cl}$: $\text{Cl}_{\text{нон}}$ — 7.04%; $\Sigma(\text{Cl}_2 + \text{Br}_2)$ — 45.87%

Определение электропроводности для этого соединения показало сильный его гидролиз, подобный гидролизу монобромтриамина (см. стр. 20).

Таблица 5

Молекулярная электропроводность
 $\text{EnNH}_2\text{Br}_2\text{ClPtCl}$ при 25°

ν	459.3	918	1837.2	3674.4
μ	132.6	171.2	200.0	227.6
			7348.8 л/моль	
			250.5 $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$	

при $\nu = 459.3$ л/моль

τ (в мин.)	$\mu \text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$	t (в мин.)	$\mu \text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$
10	132.6	90	180.6
20	154.6	100	181.4
30	160.0	130	182.3
40	166.5	170	183.0
50	172.4	230	186.8
60	177.0	290	186.8
70	177.6	350	187.6

При действии щелочи на концентрированный раствор дибромопроизводного происходит выделение кристаллического амида $[\text{EnNH}_2\text{PtBr}_2\text{Cl}]$. Выход небольшой — около 20—30%. На воздухе сохраняется плохо, постепенно теряет яркую окраску и переходит в твердую камедь. Состав его не отвечает строго теоретическому. Раствор в разбавленной азотной кислоте дает заметную реакцию на внешнесферный галоген.

Данные анализа:

0.0519 г амида дали 0.0213 г Pt
 0.0498 г » » 0.0652 $\Sigma \text{Ag}(\text{Cl} + \text{Br}_2)$

Найдено: Pt — 41.05; $\Sigma(\text{Cl} + \text{Br}_2)$ — 42.57%

Вычислено для $[\text{EnNH}_2\text{PtBr}_2\text{Cl}]$: Pt — 41.84; $\Sigma(\text{Cl} + \text{Br}_2)$ — 41.85%

Многочисленные повторения реакции замещения у трихлортриамина тремя молекулами KBr показало, что замедление процесса кристалли-

зации, когда из раствора (через 1—2 часа после начала кристаллизации) выделяются крупные кристаллы, приводит к частичному замещению третьего атома хлора на бром.

Данные анализов:

0.0597 г вещества дали 0.0229 г Pt
 0.0988 г » » 0.0377 г Pt
 0.0607 г » » 0.0233 г Pt

Найдено Pt — 38.35; 38.15; 38.38%

Вычислено для $[EnNH_3PtBr_2Cl]Cl : Pt$ — 38.81%

» » $EnNH_3Br_3PtCl : Pt$ — 35.65%

0.1293 г вещества дали 0.04566 г Br
 0.1293 г » » 0.01493 г Cl

Найдено Br — 35.31%; Cl — 11.54%; Cl : Br — 1 : 1.35

Вычислено для $[EnNH_3PtBr_2Cl]Cl : Br$ — 31.77%; Cl — 14.09%; Cl : Br — 1 : 1
 » » $EnNH_3Br_3PtCl : Br$ — 43.70%; Cl — 6.47%; Cl : Br — 1 : 3

$EnNH_3Br_3PtCl$ иногда удается получить при еще более замедленном процессе кристаллизации (1—2 дня) бромзамещенного соединения в условиях действия трех молекул KBr на $EnNH_3Cl_3PtCl$. Даже значительный избыток KBr против теории заметно не облегчает процесс образования этого соединения.

Данные анализов:

0.0568 г вещества дали 0.0201 Pt
 0.0750 г » » 0.0269 г Pt

Найдено: Pt 35.38; 35.86%

Вычислено для $EnNH_3Br_3PtCl : Pt$ — 35.66%

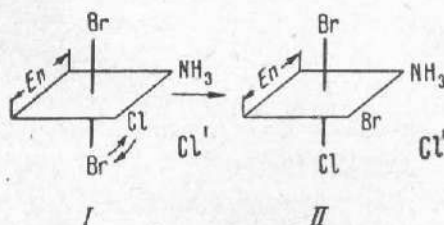
0.0498 г вещества дали 0.0652 г $\Sigma Ag (Cl + Br_2)$
 0.1192 г » » 0.0407 г $AgCl_{ион}$

Найдено: $\Sigma (Cl + Br_2)$ — 50.96; $Cl_{ион}$ — 8.44

Вычислено для $EnNH_3Br_3PtCl : \Sigma (Cl + Br_2)$ — 50.26%; $Cl_{ион}$ — 6.47%

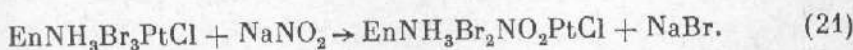
Взаимодействие $[EnNH_3PtClBr_2]Cl$ и $EnNH_3Br_3PtCl$ с нитритом натрия

Для выяснения строения дибром- и трибромпроизводных нами были исследованы продукты их взаимодействия с $NaNO_2$.



Фиг. 4

Трибромтриамин (фиг. 3, IV) должен реагировать с нитритом по уравнению

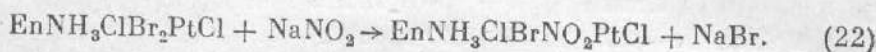


Один из лабильных бромов на координате $Br - Pt - Br$ замещается на нитрогруппу, и единственным продуктом реакции может быть триаминдибромнитроплатехлорид. Вторая возможная для трибромида граневая

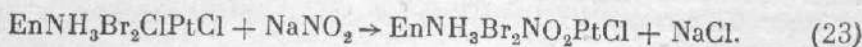
конфигурация не должна вообще реагировать с NaNO_2 в силу отсутствия у нее лабильных кислых групп.

Для дибромхлор-транс-триамина (для которого возможны две транс-конфигурации — фиг. 4), в зависимости от его строения, согласно принципу транс-влияния предполагается возможность образования двух различных продуктов при реакции с нитритом.

У конфигурации транс-дибромтриамина (фиг. 4, I) нитрогруппа должна заместить бром с образованием триаминхлорбромонитроплатехлорида (уравнение (22)), т. е. соединения, отвечающего составу и строению изомера II (фиг. 2), которое было нами уже получено из монобромпроизводного (см. уравнение (16)).



Для цис-дибромтриамина (фиг. 4, II) лабильным местом молекулы будет место, занятое хлором. Поэтому продукт его замещения на нитрогруппу (уравнение (23)) должен иметь состав и строение, идентичные продукту взаимодействия с нитритом трибромтриамина (см. уравнение (20)).



Реакции проводились следующим образом: к слегка подщелоченным концентрированным растворам дибром- и трибромтриаминов прибавлялось теоретическое количество NaNO_2 . Из просветлевших растворов очень скоро начали выделяться желто-зеленоватые кристаллы нитропроизводных. Обе соли очень похожи по внешнему виду. Выход — 85—90%. Кристаллизационной воды они не содержат. Анализы обоих соединений отвечают триаминдибромонитроплатехлориду $\text{EnNH}_3\text{Br}_2\text{NO}_2\text{PtCl}$.

1) Для вещества, полученного из $\text{EnNH}_3\text{Br}_2\text{PtCl}$:

0.0548 г вещества дали 0.0209 г Pt

Найдено: Pt — 38.13%

Вычислено для $\text{EnNH}_3\text{Br}_2\text{NO}_2\text{PtCl}$: Pt — 38.01%

0.0598 г вещества дали 0.0167 г AgCl

0.0444 г » » 0.0453 г $\Sigma\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Br}_2)$

Найдено: $\text{Cl}_{\text{ион}}$ — 6.91%; $\Sigma(\text{Cl} + \text{Br}_2)$ — 38.39%

Вычислено для $\text{EnNH}_3\text{Br}_2\text{NO}_2\text{PtCl}$: $\text{Cl}_{\text{ион}}$ — 6.90%; $\Sigma(\text{Cl} + \text{Br}_2)$ — 38.02%

2) Для вещества, полученного из $[\text{EnNH}_3\text{PtBr}_2\text{Cl}]\text{Cl}$:

0.0485 г вещества дали 0.0184 г Pt

0.0504 г » » 0.0191 г Pt

0.0755 г вещества перекристаллизованного дали 0.0288 г Pt

Найдено: Pt — 37.83; 38.89; 38.14%

Вычислено для $\text{EnNH}_3\text{Br}_2\text{NO}_2\text{PtCl}$: Pt — 38.02%

0.1453 г вещества дали 0.04354 г Br

0.1453 г » » 0.01080 г Cl

0.0712 г перекр. вещества дали 0.0721 г $\Sigma\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Br}_2)$

0.0888 г » » 0.0251 г AgCl

Найдено: Br — 29.96%; Cl — 7.45%; $\Sigma(\text{Br}_2 + \text{Cl})$ — 38.10%; $\text{Cl}_{\text{ион}}$ — 6.99%

Вычислено для $\text{EnNH}_3\text{Br}_2\text{NO}_2\text{PtCl}$: Br — 31.12%; Cl — 6.90%;

$\Sigma(\text{Cl} + \text{Br}_2)$ — 38.02%; $\text{Cl}_{\text{ион}}$ — 6.90%

Следует отметить, что проведение тех же реакций при удвоенном количестве нитрита натрия не вызвало заметного вступления второй нитрогруппы во внутреннюю сферу.

Определение растворимости обеих солей дало следующие результаты:

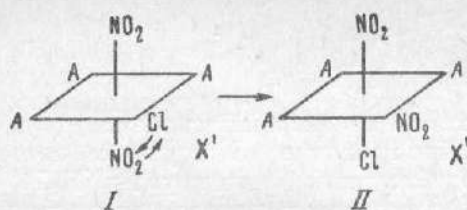
- 1) 1.5709 г раствора дали 0.0634 г сухого вещества. Растворимость — 4.03%
 2) 2.2320 г » » 0.0906 г » » » — 4.05%

Определение показателей преломления обеих солей дало совпадающие значения: $N_g > 1.776$; $N_p = 1.745$.

На основании этого опыта очевидно, что дибромтриамин имеет цис-конфигурацию, так как в результате взаимодействия с нитритом дает соединение, идентичное продукту взаимодействия с нитритом триброммида. Следовательно, можно предположить, что в процессе получения дибромпроизводного происходит изомеризация согласно фиг. 4 образующегося в первый момент транс-диброммида, или замещение идет прямо в цис-положение, в силу предпочтительного образования соединения с координатой $Cl - Pt - Br$. Вопрос этот требует специального выяснения.

Следует напомнить, что поведение брома при замещении им хлора у трихлортриамин приближает его по свойствам к нитрогруппе.

Так, при действии $NaNO_2$ на трихлортриамин, имевшие очень разнообразную аминную часть [2], а также на описанные нами хлорбромтриамин, никогда не удавалось ввести больше одной нитрогруппы во внутреннюю сферу комплекса. Очевидно, транс-динитросоединения четырехвалентной платины (фиг. 5, I) в триаминовом ряду неустойчивы в силу подвижности одной из нитрогрупп координаты $NO_2 - Pt - NO_2$. Дать по-



Фиг. 5

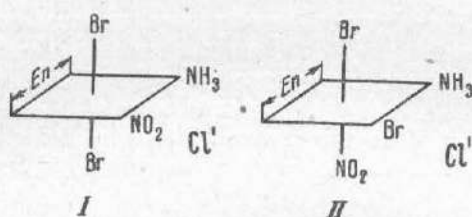
добно дибромзамещенным более устойчивые соединения цис-конфигурации (фиг. 5, II) они не могут из-за медленной реакции вступления нитрогруппы на место нелабелизованного хлора. Вероятно, меньшие размеры иона брома способствуют большей легкости вступления брома во внутреннюю сферу, а в силу этого облегчают процесс образования цис-формы. Насколько велика разница в этом отношении между бромом и нитрогруппой, показывает следующее. Если действовать на $(NH_3)_4PtX_2$ бромистым калием или бромисто-водородной кислотой, то при нагревании довольно быстро идет замещение аммиачных групп на бром. Заметить какие-либо следы взаимодействия тетрамина с нитритом при соблюдении тех же условий пока не удалось.

Точно так же до сих пор неизвестны тринитротриамин для транс-конфигурации. Они должны были получиться путем действия $NaNO_2$ на цис-динитротриамин, изображенный выше. Такое сходство в поведении бром- и нитросоединений вряд ли случайно. Вероятнее всего, что некоторое приближение брома к нитрогруппе по величине транс-влияния создает и сходство в реакциях. Разница лишь в том, что трибромтриамин все-таки получаются, но с большим трудом, тогда как получение тринитросоединений становится невозможным.

Нужно отметить, что этот случай образования цис-дибромпроизводного очень облегчил задачу синтеза хлорбромнитротриамин (фиг. 2, III). Мы заменили трудно протекающий синтез трибромтриамин

$\text{EnNH}_3\text{Br}_3\text{PtCl}$ синтезом дибромтриамина $\text{EnNH}_3\text{Br}_2\text{ClPtCl}$, так как они оба реагировали с нитритом натрия с образованием одного и того же соединения.

Обычно повышенное содержание брома в дибромтриамине не должно отражаться на чистоте $\text{EnNH}_3\text{Br}_2\text{NO}_2\text{PtCl}$, так как избыточные атомы брома занимают положение подвижного атома хлора 4—6 и замещаются вместе с ним на NO_2 -группу при действии нитрита натрия (уравнение (23)). Возможна иная причина, благодаря которой у нитропроизводного, полученного из дибромпроизводного, несколько занижено содержание брома. Это может происходить от частичного замещения брома на координате NO_2 —Pt—Br хлором, который вытесняется из молекулы, так как нитрогруппа ослабляет связь Pt—Br и затрудняет получение абсолютно чистого бромпроизводного в присутствии ионов хлора. На чистоте конечного продукта синтеза, как будет ясно из дальнейшего, обстоятельство это не должно сказаться.



Фиг. 6

На основании пути синтеза мы приписываем нитродибромпроизводному строение II (фиг. 6). Две граниевые конфигурации, которые этот тип соединения может дать подобно дихлортриамину ($\text{EnNH}_3\text{PtNO}_2\text{Cl}_2$)Cl (фиг. 1), для него исключаются, так как продуктом восстановления его является

Таблица 6

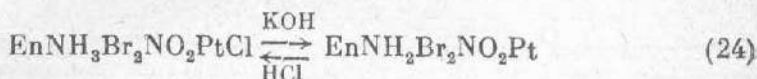
Свойства изомерных соединений состава $[\text{EnNH}_3\text{PtBr}_2\text{NO}_2]\text{Cl}$

Свойство	 Изомер I	 Изомер II
Цвет	Яркожелтый	Зеленовато-желтый
Растворимость при 20°	36.15%	4.03%—4.05%
Показатели преломления	$N_D^{20} > 1.776$ $N_D^{20} = 1.743$ $N_m = 1.776$	N_D^{20} и $N_m > 1.776$ $N_D^{20} = 1.745$
Отношение к щелочам	Образует черные продукты (гидролиза?)	Образует кристаллический амид $\text{EnNH}_3\text{Br}_2\text{NO}_2\text{Pt}$
Отношение к NH_3	Образует дис-тетрамин $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{NH}_3\text{BrPtClBr}$	Равновесное взаимодействие
Восстановление	Образует исходный $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{PtCl}$	Образует смесь электролитов

электролит, осажденный из раствора в виде соли хлороплатинита. Из двух возможных транс-конфигураций он обладает действительно строением II, так как изомер строения I был описан выше (уравнение (5)) и показал свойства, совершенно отличные от свойств соединения, полученного согласно уравнениям (23) и (21) (табл. 6).

Изомеры имеют различную растворимость, причем интересно отметить, что ход ее изменения с изменением конфигурации параллелен у изомерных форм нитродибром и нитробромхлортриамина (табл. 8).

В отношении амидореакции наблюдается та же аналогия в свойствах. Изомер строения II (фиг. 6) дает с хорошим выходом (70—80%) кристаллический амид, устойчивый по отношению к избытку щелочи (уравнение (24)). Изомер I кристаллического амида не дает.



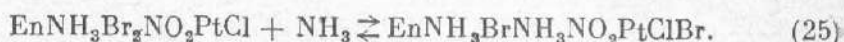
Данные анализа:

0.0487 г амида дали 0.0198 г Pt
0.0456 г » » 0.0187 г Pt

Найдено: Pt—40.65; 41.00%.

Вычислено для $EnNH_2Br_2NO_2Pt$: Pt—40.92%

Взаимодействие с аммиаком для изомера II также подтверждает наличие в соединении координаты $NO_2—Pt—Br$, которая определяет обратимость реакции:



В избытке аммиака триамин растворяется, но выделить тетрамина не удастся. Изомерный тетрамин строения $EnNH_3NO_2BrNH_3PtClBr$ легко выделяется из раствора при действии аммиака на изомер I (уравнение (7)).

Определение электропроводности изомера II дало значения более высокие, чем у изомера I (см. стр. 13), в полном согласии с большей подвижностью брома в трансположении к нитрогруппе, а не к группе брома.

Таблица 7

Молекулярная электропроводность для $EnNH_3Br_2NO_2PtCl$ при 25°

v	500	1000	2000	4000 л/моль
μ	110.39	113.28	115.26	117.16 $ом^{-1} \cdot см^2$

при $v=1000$ л/моль

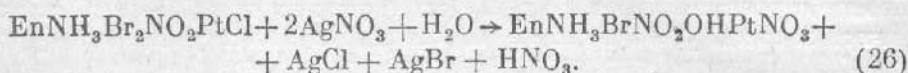
t в мин.	μ $ом^{-1} \cdot см^2$	t (в мин.)	μ $ом^{-1} \cdot см^2$
10	107.6	80	132.1
20	109.1	90	134.9
30	113.5	100	137.7
40	117.4	110	140.4
50	120.2	120	143.5
60	124.9	130	145.3
70	130.1	140	148.4

Триаминадибромонитроплатехлорид отличается от триамина, который мы хотели получить (фиг. 2, III) тем, что у него вместо хлора в транс-

положении к нитрогруппе стоит бром. Прямое замещение брома на хлор во внутренней сфере невозможно, так как хлор имеет меньшую прочность комплексной связи, чем бром. Следовало найти обходный путь.

Взаимодействие $\text{EnNH}_3\text{Br}_2\text{NO}_2\text{PtCl}$ с AgNO_3

Так как атом брома, который подлежит замещению, в $\text{EnNH}_3\text{Br}_2\text{NO}_2\text{PtCl}$ подвижнее другого атома брома, то представляется возможность осадить его из внутренней сферы действием AgNO_3 по уравнению



На раствор хлорида дибромнитропроизводного мы действовали строго теоретическим количеством азотнокислого серебра (или действуя эквимолекулярным количеством AgNO_3 на азотнокислый раствор амида). Отфильтровав AgCl , сразу выпадающий от осаждения внешнего хлора, мы нагревали раствор на водяной бане и отфильтровывали несколько раз постепенно осаждающийся внутрисферный бром. Полное его осаждение при навеске соли 1—2 г требует около 15—20 часов нагревания на водяной бане. Сумму осажденных галогенов проверяли весовым путем.

Данные опытов:

1.2679 г вещества дали 0.8136 г $\Sigma\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Br})$.
 1.7266 г » » 0.1102 г $\Sigma\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Br})$.
 Найдено: $\Sigma(\text{Cl} + \text{Br}) - 22.35; 22.23\%$
 Вычислено для $\text{EnNH}_3\text{Br}_2\text{NO}_2\text{PtCl}$: $\Sigma(\text{Cl} + \text{Br}) - [22.46\%]$

Если раствор после осаждения внутрисферного брома упарить до 3—5 см³ (при указанных навесках) и оставить на 1—2 дня стоять, то из него выделяется яркокрасное соединение, соответствующее нитрату гидроксопроизводного $\text{EnNH}_3\text{BrNO}_2\text{OHPtNO}_3$.

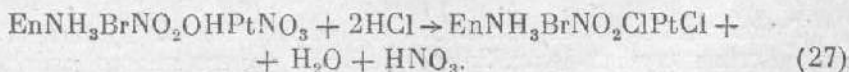
Данные анализов:

0.0482 г вещества дали 0.0200 г Pt
 0.0497 г » » 0.0206 г Pt
 Найдено Pt — 41.49; 41.44%
 Вычислено для $\text{EnNH}_3\text{BrNO}_2\text{OHPtNO}_3$: Pt — 40.91%
 0.0523 г вещества дали 0.0217 г AgBr
 0.0523 г » » 0.0079 г Br
 Найдено Br — 17.65; 15.27%
 Вычислено для $\text{EnNH}_3\text{BrNO}_2\text{OHPtNO}_3$: Br — 16.74%

Несколько завышенное содержание платины и расхождение в определении брома весовым и потенциометрическим методами, возможно, происходит благодаря частичному удержанию во внутренней сфере соединения AgBr .

Действие HCl на $\text{EnNH}_3\text{BrNO}_2\text{OHPtNO}_3$

Гидроксогруппа, которая обладает малой прочностью координационной связи, легко замещается на хлор при действии соляной кислоты на гидроксо соединение:



Для этого опыта гидроксо соединение из его раствора после реакции осаждения внутрисферного брома мы не выделяли. На холодный концентрированный раствор действовали избытком (10—20%) соляной кислоты (1 : 1). Раствор зеленеет благодаря частичному разрушению нитрогруппы, и через 1—2 часа из него начинают выделяться призматические кристаллы соли триамина состава $EnNH_3BrNO_2ClPtCl$. Раствор не следует нагревать, так как он превращается в густую массу, из которой не удастся выделить кристаллического чистого вещества. Поэтому предварительное упаривание раствора гидроксопроизводного проводили с таким расчетом, чтобы в отношении хлортриамина он был на 10—15% пересыщен. Выход чистого продукта — от 30 до 50%. Дальнейшее испарение на воздухе дает плохо кристаллизующуюся массу, из которой действие щелочи не выделяет амидодиамина $EnNH_2BrNO_2ClPt$. Соль кристаллизуется без воды.

Данные анализов:

0.0550 г вещества дали	0.0228 г Pt
0.0541 г »	» 0.0224 г Pt
0.0610 г »	» 0.0255 г Pt
0.0579 г »	» 0.0240 г Pt

Найдено: Pt — 41.45; 41.40; 41.80; 41.45%

Вычислено для $EnNH_3BrNO_2ClPtCl$: Pt—41.62%

0.0497 г вещества дали	0.0142 г AgCl
0.0653 г »	» 0.0656 г $\Sigma Ag (Cl_2 + Br)$
0.0835 г »	» 0.0849 г $\Sigma Ag (Cl_2 + Br)$
0.04635 г »	» 0.00783 г Br
0.04635 г »	» 0.00781 г Br
0.04635 г »	» 0.00685 г Cl
0.04635 г »	» 0.00687 г Cl

Найдено: $Cl_{\text{ион}}$ — 7.48%; $\Sigma (Cl_2 + Br)$ — 31.92; 32.27%; Br — 16.89; 16.85%;
Cl — 14.78; 14.83%; Cl : Br — 1.97 : 1; 1.96 : 1.

Вычислено для $EnNH_3BrNO_2ClPtCl$ $Cl_{\text{ион}}$ — 7.55%
» » » $\Sigma (Cl_2 + Br)$ — 32.15%
» » » Br — 17.03%
» » » Cl — 15.11%
» » » Cl : Br — 2 : 1

Определение растворимости $EnNH_3BrNO_2ClPtCl$ дало следующие результаты:

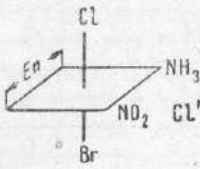
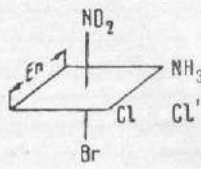
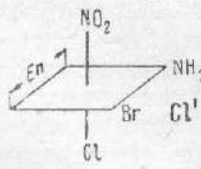
0.5136 г раствора дали	0.0658 г сухого вещества.	Растворимость — 12.81%
0.6420 г »	» 0.0822 г »	» — 12.80%

Показатели преломления $EnNH_3BrNO_2ClPtCl$: $N_g = 1.78$, $N_p = 1.662$.

Как видно из приведенных анализов, состав соединения строго отвечает теоретическому для $[EnNH_3PtClBrNO_2]Cl$. Частичный обмен брома в транс-положении к NO_2 -группе на хлор при получении $EnNH_3Br_2NO_2PtCl$ (уравнение (23)) не отразился на чистоте конечного продукта синтеза, так как именно этот бром осаждался в дальнейшем нитратом серебра из $EnNH_3Br_2NO_2PtCl$. Взаимодействие по уравнению (27) протекает чисто, заменяя $NO_2-Pt-OH$ -координату на $NO_2-Pt-Cl$. Бром в цис-положении к NO_2 -группе остается прочно связанным в молекуле и не дает явления равновесного замещения на группу хлора даже при достаточном избытке добавленной соляной кислоты.

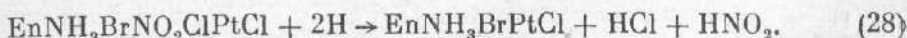
Из сопоставления свойств полученного таким образом хлорбромнитротриамина со свойствами двух описанных выше изомерных триаминов I и II фиг. 2 (табл. 8) очевидно, что ему принадлежит, согласно пути его синтеза, конфигурация III.

Свойства изомерных триаминов $[EnNH_3PtClBrNO_2]Cl$

Свойство	 Изомер I	 Изомер II	 Изомер III
Цвет	Светложелтый	Зеленовато-желтый	Светложелтый
Растворимость при 20°	38.01—38.70	4.48—4.51	12.81—12.80
Показатели преломления	$N_g > 1.776$; $N_p = 1.73$	$N_g > 1.776$; $N_p = 1.716$	$N_g = 1.78$; $N_p = 1.652$
Отношение к щелочам	Образует черные продукты (гидролиза?)	Образует кристаллический амид $EnNH_2ClNO_2BrPt$	Образует кристаллический амид $EnNH_2BrNO_2ClPt$
Отношение к NH_3	Образует цис-тетрамин $EnNH_3NO_2NH_3BrPtCl_2$	Обратимое взаимодействие	Обратимое взаимодействие
Восстановление гидразином	Образует исходный триамин $EnNH_3NO_2PtCl$	Образует смесь триаминов $EnNH_3XPtCl$	Образует смесь триаминов $EnNH_3XPtCl$
Отношение к $AgNO_3$ у амидов	—	Осаждается $AgBr$	Осаждается $AgCl$

а) Восстановление $EnNH_3BrNO_2ClPtCl$

Все три граниевых конфигурации для него исключаются, так как при его восстановлении солянокислым гидразином в слабощелочной среде отходят два кислых заместителя и образуется соль типа Клеве, выделенная из раствора в виде хлороплатинита. Анализ его показывает, что прямая реакция восстановления (уравнение (28)) сопровождается вторичной реакцией замещения брома на хлор- и нитрогруппу, чему способствует щелочная реакция среды.:



Данные анализов:

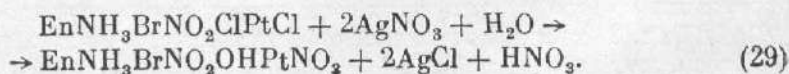
0.0776 г вещества дали	0.0472 г Pt
0.0805 г »	» 0.0486 г Pt
0.0358 г »	» 0.0014 г Br
0.0358 г »	» 0.02530 г Cl

Найдено: Pt — 60.82; 60.37; Br — 1.59%; Cl — 18.04%

Вычислено для	$[EnNH_3BrPt]_2[PtCl_4]$: Pt — 56.24; Br — 15.37%; Cl — 13.60%
»	» $[EnNH_3NO_2Pt]_2[PtCl_4]$: Pt — 60.16%; Cl — 14.57%
»	» $[EnNH_3ClPt]_2[PtCl_4]$: Pt — 61.49%; Cl — 22.33%

б) Взаимодействие $EnNH_3BrClNO_2PtCl$ с $AgNO_3$

При определении у этого изомера подвижного внутрисферного галогена действием $AgNO_3$ количество осаждающегося при нагревании на водяной бане галлоидного серебра соответствует хлору, как того требует конфигурация III (фиг. 2). Взаимодействие протекает по уравнению

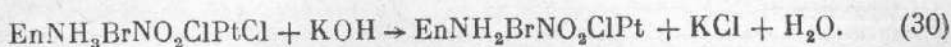


Данные опыта:

0.1133 г хлорида дали 0.0693 г Ag X; $X = 2Cl = 15.12\%$; $X = (Cl + Br) = 21.30\%$
 Вычислено: $X = 2Cl = 15.11\%$; $X = (Cl + Br) = 24.58\%$

в) Взаимодействие $EnNH_3BrNO_2ClPtCl$ со щелочами

В химических свойствах изомеры II и III (фиг. 2) очень близки между собой. При действии щелочи на концентрированный раствор соли триамин III дает кристаллический амидодиамин (уравнение (30)), как и изомер II.



Выход 50 — 60%.

Данные анализа:

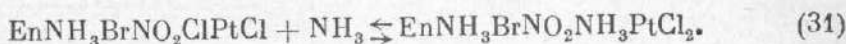
0.0573 г вещества дали 0.0258 г Pt
 0.0577 г » » 0.0455 г $\Sigma Ag (Cl + Br)$

Найдено: Pt—45.02%; $\Sigma(Cl + Br)$ —27.47%

Вычислено для $EnNH_2BrClNO_2Pt$: Pt — 45.13%; $\Sigma (Cl + Br)$ — 26.66%

г) Взаимодействие $EnNH_3BrNO_2ClPtCl$ с аммиаком

При действии аммиака на раствор $EnNH_3BrNO_2ClPtCl$ сразу появляется окраска амидодиамина, которая быстро исчезает. Действие аммиака на суспензию соли вызывает быстрое ее растворение. Выделить из полученных таким образом аммиачных растворов соль тетрамина (уравнение (31)) или амидотриамин, так же как и у изомера II, не удастся.



Подобное сходство химических свойств двух изомерных хлорбромтриаминов связано с наличием у них обеих группировки NO_2-Pt-X , которая и у дихлортриамин (фиг. 1, II) и у дибромтриамин (фиг. 6, II) определяет одинаковый характер взаимодействия с аммиаком и щелочью и резко отличает их от изомеров, содержащих транс-дигалогенную группировку.

Определение электропроводности для изомера III $EnNH_3BrNO_2ClPtCl$ дало цифры двухионного электролита, довольно значительно гидратируемого в растворе.

Таблица 9

Молекулярная электропроводность для
 $EnNH_3BrNO_2ClPtCl$ при 25°

ν 1000 2000 4000 8000 л/моль
 μ 117.5 122.96 126.96 132.08 $ом^{-1} \cdot см^2$
 при $\nu=1000$ л/моль

t (в мин.)	μ $ом^{-1} \cdot см^2$	t (в мин.)	μ $ом^{-1} \cdot см^2$
15	117.35	85	153.46
25	125.05	95	157.26
35	131.06	105	159.26
45	135.36	115	163.06
55	138.96	125	165.46
65	148.06	135	167.16
75	148.26	145	171.76

На фиг. 7 приведены кривые изменения электропроводности во времени для изомерных транс-триаминов, которые показывают, что изомер III гидратируется быстрее и сильнее двух других. С точки зрения принципа транс-активности, следовало ожидать именно такого соотношения подвижностей внутрисферных кислых заместителей у изомерных соединений. Наиболее лабильной у них должна быть координата $\text{NO}_2\text{-Pt-Cl}$, что отвечает изомеру III.

В этом случае хлор в растворе должен вымываться во внешнюю сферу сильнее, чем хлор на координате Br-Pt-Cl (изомер I) или бром в транс-положении к NO_2 -группе (изомер II).

Сравнение гидратируемости полученных изомерных триаминов косвенно подтверждает справедливость распределения между ними стереоформул (фиг. 2).

Таким образом, все три схемы, выработанные на основании применения принципа транс-влияния к более сложной, чем ранее изученные соединения, комбинации внутрисферных заместителей дали возможность получить три изомерных транс-триамина.

Существование всех трех транс-триаминов состава $[\text{EnNH}_3\text{PtClBrNO}_2]\text{Cl}$ интересно для характеристики устойчивости конфигураций внутренней сферы комплексных соединений платины. Введение брома в молекулу дихлортриамина $[\text{EnNH}_3\text{PtCl}_2\text{NO}_2]\text{Cl}$ могло расширить возможности обмена местами аддендов за счет меньшей прочности связи платины с бромом, чем с нитрогруппой.

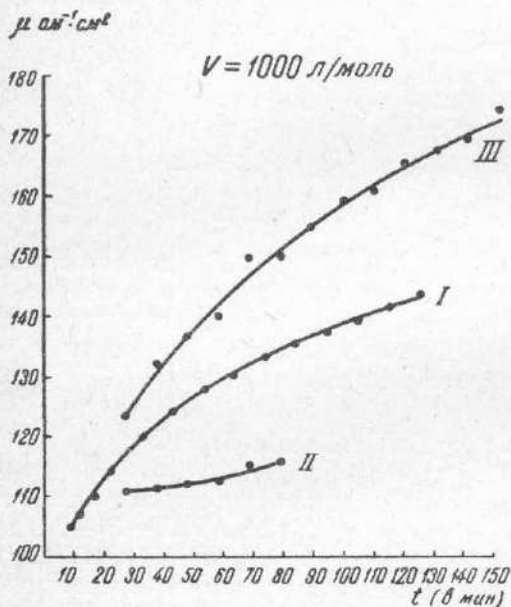
Например, обмен местами галогенов у конфигурации II и III мог привести к образованию одной из форм вместо двух, полученных на опыте.

На фиг. 8 приведена схема превращений и генетических связей для соединений триаминового типа, которые мы наблюдали при синтезах изомерных форм для $[\text{EnNH}_3\text{PtClBrNO}_2]\text{Cl}$.

Кратко суммируя изложенный материал, можно сказать, что введение брома в молекулу триаминов не меняет характера их химических реакций по сравнению с соответствующими хлорными соединениями. Как и в последних, реакции их определяются действующим во внутренней сфере комплексного соединения транс-влиянием.

Специфика хлорбромных соединений связана с большим транс-влиянием брома, которое приближает его благодаря этому в ряде свойств к нитрогруппе.

В заключение выражаем глубокую благодарность В. М. Езучевской за определение электропроводностей исследованных триаминов и Э. Е. Буровой — за определение показателей преломления.



Фиг. 7. Молекулярная электропроводность изомерных триаминов

ВЫВОДЫ

1. На основании использования принципа транс-влияния найдены пути синтеза трех возможных по теории Вернера изомерных транс-триаминов с тремя различными кислотными группами во внутренней сфере, имеющих состав $[\text{EnNH}_3\text{PtClBrNO}_2]\text{Cl}$.

2. Исследование свойств полученных триаминов показало справедливость приписываемых им на основании пути синтеза конфигураций и, следовательно, отсутствие у них тенденции к изомеризации.

3. В качестве промежуточных соединений при синтезе изомерных хлорбромнитро-транс-триаминов общей формулы $[\text{EnNH}_3\text{PtClBrNO}_2]\text{Cl}$ получены два возможных изомерных дибромнитро-транс-триамина $[\text{EnNH}_3\text{PtBr}_2\text{NO}_2]\text{Cl}$.

4. При сравнении их свойств со свойствами смешанных хлорбромных триаминов и изученных ранее изомерных дихлорнитро-транс-триаминов общей формулы $[\text{EnA}_3\text{PtCl}_2\text{NO}_2]\text{Cl}$ обнаружена близость в химических и физических свойствах у конфигураций с аналогичным взаимным расположением галогенов и нитрогруппы, и таким образом показано, что полная или частичная замена хлора на бром не влияет существенным образом на свойства транс-триаминов.

5. При синтезе изомерных хлорбромнитро-транс-триаминов наблюдалось влияние возрастающей транс-активности групп в ряду $\text{Cl} < \text{Br} < \text{NO}_2$ на характер протекания для них внутрисферных реакций замещения.

Поступило в редакцию

24 июня 1947 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины, вып. 6, 23 (1928).
2. И. И. Черняев и А. Н. Федорова. Там же, вып. 7, 73 (1929).
3. И. И. Черняев и Ф. М. Клячкина. Там же, вып. 7, 83 (1929).
4. И. И. Черняев. Там же, вып. 8, 37 (1931).
5. И. И. Черняев и Н. В. Вальденберг. Там же, вып. 11, 21 (1933).
6. И. И. Черняев. Там же, вып. 5, 102 (1927).
7. И. И. Черняев. Там же, вып. 5, 118 (1927).
8. И. И. Черняев. Там же, вып. 6, 55 (1928).
9. И. И. Черняев и Г. С. Муравейская. См. в этом выпуске.