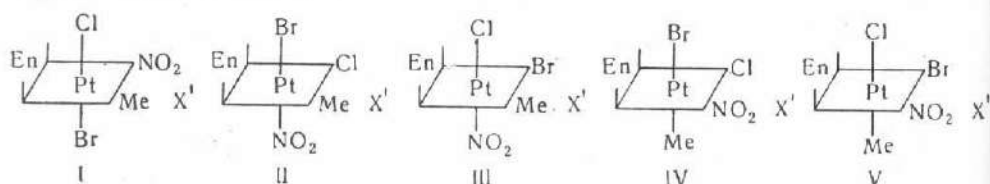


И. И. ЧЕРНЯЕВ и О. Н. АДРИАНОВА

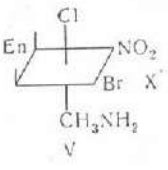
О ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИИ ТРИАМИНА
[EnMePtClBrNO₂]X

Сообщение I

В одной из предыдущих работ нами были описаны синтез и свойства двух изомеров изучаемого триамина, имеющих транс-конфигурацию аминной части молекулы [1] (I, II). Работа являлась продолжением предпринятого ранее исследования геометрической изомерии аналогичного аммиачного триамина [EnNH₃PtClBrNO₂]X [2,3] и ставила целью проследить влияние замены аммиака метиламином на характер внутрисферных реакций замещения.



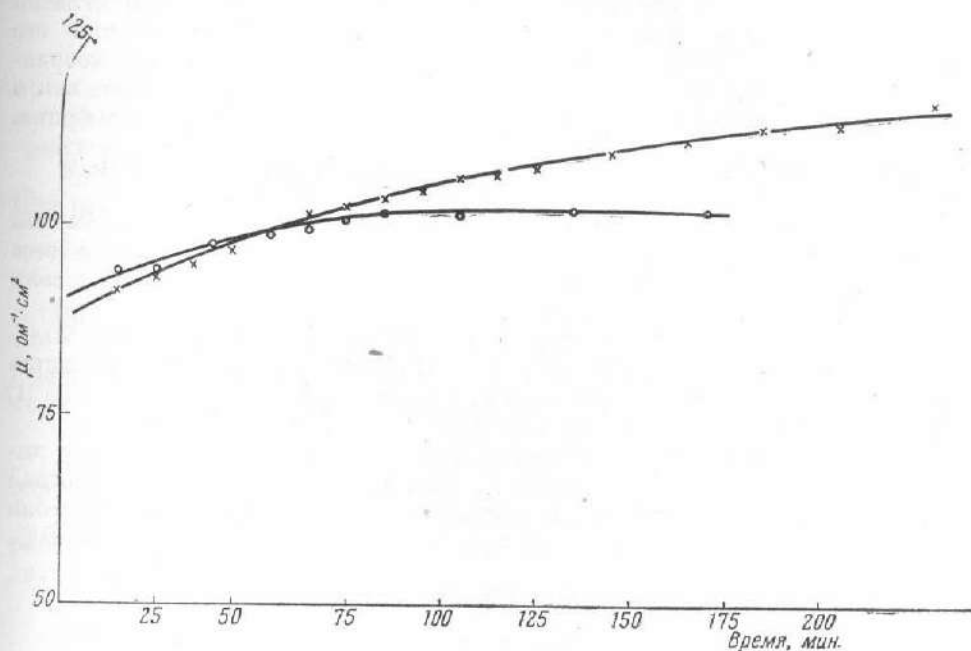
Сопоставление свойств изомерных триаминов

| Свойства |  IV |  V |
|---|---|---|
| Цвет | Светложелтый | Светложелтый |
| Кристаллическая форма | Неопределенная (закругленные кристаллы) | Ромбы, призмы |
| Показатели преломления нитратов | $N_g = 1,74$; $N_p = 1,690$ | $N_g = 1,728$; $N_p = 1,698$ |
| Показатели преломления хлоридов | $N_g = 1,718$; $N_p = 1,71$ | $N_g = 1,740$; $N_p = 1,714$ |
| Молекулярная электропроводность при разбавлении | ν , л/моль μ , ом ⁻¹ ·см ² | ν , л/моль μ , ом ⁻¹ ·см ² |
| Действие метиламина и щелочей | Имид EnNO ₂ ClCH ₃ NHBrPt | Имид EnNO ₂ BrCH ₃ NHClPt |
| Восстановление | EnNO ₂ Cl(Br)Pt | EnNO ₂ Br(Cl)Pt |

В настоящем сообщении публикуется материал по синтезу двух изомерных граневых триаминов (IV, V). При их получении так же, как и при получении триаминов транс-конфигурации (I, II), мы не наблюдали отклонения в направлении реакций замещения по сравнению с аналогичными реакциями, приводящими к образованию изомерных триаминов [EnNH₃PtClBrNO₂]X.

В согласии с принципом трансвлияния место замещения определялось кислотными группами, одинаковыми у обоих соединений.

Сопоставление свойств полученных изомерных триаминов приведено в таблице и на рисунке.

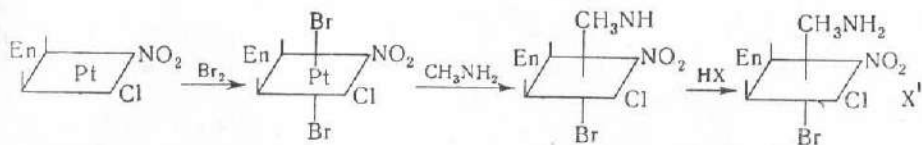


Молекулярная электропроводность изомерных граневых триаминов
 1, o — EnNO₂ClCH₃NH₂BrPtNO₂; 2, x — EnNO₂BrCH₃NH₂ClPtNO₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез граневого триамина EnNO₂ClCH₃NH₂BrPtX (изомер IV)

Синтез первого граневого изомера протекает по следующей схеме:



Синтез этилендиаминнитрохлордибромоплатины EnNO₂ClBr₂Pt проводили по методу, описанному нами раньше [3].

Чистота диамина контролировалась анализами на платину, хлор и бром.

0,1395 г вещества дали 0,0552 г Pt
 0,0475 г » » 0,01550 г Br и 0,00315 г Cl
 Найдено%: Pt—39,56; Br—32,65; Cl—6,64; Pt : Br : Cl =
 = 1 : 2,01 : 0,92
 Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{ClBr}_2\text{Pt}\%$: Pt—39,31; Br—32,18;
 Cl—7,13

Синтез этилендиаминнитрохлорометилимидобромоплатины (имид изомера V) $\text{EnNO}_2\text{ClCH}_3\text{NHBrPt}$. В полном согласии с пространственной конфигурацией диамина $\text{EnNO}_2\text{ClBr}_2\text{Pt}$ при его взаимодействии с метиламином один из расположенных на одной координате атомов брома замещается на метиламин, который обладает, как и другие амины, слабым трансвлиянием и стабилизирует второй атом брома.



Реакцию проводят путем растирания диамина с большим избытком 15%-ного раствора метиламина (объем раствора в 3—5 раз больше веса соли), благодаря чему образуется не триамин, а его имид; цвет соли желто-оранжевый. Выход 40—50%.

Имид содержит около одной молекулы воды (видимо, имид выделяется в виде основания $\text{EnNO}_2\text{ClCH}_3\text{NH}_2\text{BrPtOH}$), которая удаляется при осторожном высушивании соли при температуре не выше 100—105°(I) или при длительном хранении в эксикаторе (II).

Для очистки от незначительной примеси непрореагировавшего диамина сырой имид переосаждают из раствора в разбавленной азотной кислоте действием растворов щелочи или метиламина (III). Цвет соли становится более яркий. Потери при перекристаллизации составляют ~ 50%.

I. 0,0935 г вещества потеряли при высушивании 0,0036 г H_2O , дали 0,0396 г Pt
 II. 0,0502 г воздушно-сухого вещества потеряли при высушивании 0,0001 г H_2O , дали 0,0221 г Pt
 III. 0,0632 г вещества потеряли при высушивании 0,0023 г H_2O , дали 0,0267 г Pt
 II. 0,0321 г воздушно-сухого вещества дали 0,006243 г Br и 0,002337 г Cl
 III. 0,0318 г » » » » 0,005474 г Br и 0,002715 г Cl

Найдено %: Pt—42,35 (I); 44,04 (II); 42,24 (III); H_2O —3,85 (I); 3,63 (III); Br—19,35 (II); 17,21 (III); Cl—7,28 (II); 8,54 (III); Pt : Br : Cl =
 = 1 : 1,07 : 0,91 (II); 1 : 0,99 : 1,11 (III)
 Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{ClCH}_3\text{NHBrPt} \cdot \text{H}_2\text{O}\%$: Pt—42,00; H_2O —3,87; Br—17,19; Cl—7,62
 Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{ClCH}_3\text{NHBrPt}\%$: Pt—43,69; Br—17,88; Cl—7,93

Из метиламиновых маточников, после отделения имида, бромид триамина $\text{EnNO}_2\text{ClCH}_3\text{NH}_2\text{BrPtBr}$, как это наблюдалось в случае аммиачного аналога, не выделяется. Вместо него образуются продукты восстановления зеленого цвета, довольно плохо растворимые в воде, но мгновенно растворяющиеся при действии брома.

Синтез этилендиаминнитрохлорометиламинбромоплатесолей $\text{EnNO}_2\text{ClCH}_3\text{NH}_2\text{BrPtX}$ (изомер IV). Нитрат триамина IV образуется при растворении имида в разбавленной азотной кислоте. В зависимости от концентрации кислоты соль выделяется сразу по растворении имида (HNO_3 — 1 : 4) или постепенно по мере испарения раствора.

Соль представляет собой лимонно-желтое вещество, отвечающее безводному нитрату, в отличие от нитрата аналогичного аммиачного триамина, который кристаллизуется с водой.

| |
|---|
| I. 0,0661 г вещества дали 0,0256 г Pt |
| II. 0,0841 г » » 0,0324 г Pt |
| II. 0,0601 г » » 0,009494 г Br и 0,004738 г Cl |
| III. 0,0540 г » » 0,0210 г Pt |
| III. 0,0406 г » » 0,007091 г Br и 0,002970 г Cl |

Найдено %: Pt — 38,72 (I); 38,16 (II); 38,88 (III); Br — 15,86 (II); 17,46 (III);
Cl — 7,88 (II); 7,31 (III); Pt : Br : Cl = 1 : 1,01 : 1,13 (II); 1 : 1,09 : 1,03 (III)
Вычислено для EnNO₂ClCH₃NH₂BrPtNO₃ %: Pt — 38,37; Br — 15,67; Cl — 6,95

Для нитрата триамина IV была определена молекулярная электропроводность, значение которой отвечает двухионному электролиту, медленно гидратирующемуся во времени, как и следовало ожидать для граневой конфигурации.

Молекулярная электропроводность EnNO₂ClCH₃NH₂BrPtNO₃ при 25°. При разведении:

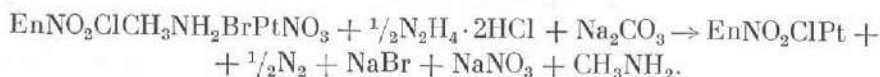
| | | | | |
|--|-------|-------|-------|--------|
| <i>v</i> , л/моль | 1000 | 2000 | 4000 | 8000 |
| <i>μ</i> , ом ⁻¹ ·см ² | 91,74 | 94,64 | 99,61 | 112,69 |

При гидратации *v* = 1000 л/моль:

| | | | | | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <i>t</i> , мин. | 15 | 25 | 40 | 45 | 55 | 65 | 75 | 85 | 105 | 135 | 170 |
| <i>μ</i> , ом ⁻¹ ·см ² | 94,15 | 94,26 | 97,57 | 97,40 | 98,96 | 99,41 | 100,85 | 101,68 | 101,68 | 102,33 | 102,44 |

Кристаллооптический анализ: кристаллы двуосные, неопределенной округлой формы: *N_g* = 1,74; *N_p* = 1,690.

Для доказательства строения полученного триамина нитрат был восстановлен рассчитанным количеством гидразинхлорида до соединения двухвалентной платины:



В согласии с граневой конфигурацией продуктом восстановления оказался труднорастворимый диамин, однако состав его вместо чистого нитрохлорида EnNO₂ClPt отвечал смеси его с бромидом, который мог образоваться в щелочной среде путем обмена хлора на бром.

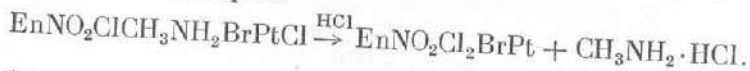
| |
|--|
| 0,00350 г вещества дали 0,0186 г Pt |
| 0,0111 г » » 0,001449 г Br и 0,0006525 г Cl |
| Найдено %: Pt — 53,14; Br — 13,05; Cl — 5,87 |
| Вычислено для EnNO ₂ ClPt %: Pt — 57,96; Cl — 10,52 |
| Вычислено для EnNO ₂ BrPt %: Pt — 51,20; Br — 20,96 |

Хлорид триамина IV EnNO₂ClCH₃NH₂BrPtCl образуется при взаимодействии имида с соляной кислотой. Имид растворяют в соляной кислоте (1 : 8), фильтруют раствор и прибавляют в него HCl (*d* = 1,19) до начала выделения светложелтой соли триамина (I). Если имид растворять до насыщения раствора, то после его быстрого фильтрования хлорид триамина выделяется без добавления концентрированной HCl (II). Кристаллизуется хлорид, как и нитрат, в отличие от аммиачного аналога, без воды.

I. 0,0706 г вещества дали 0,0286 г Pt
 II. 0,0411 г » » 0,0165 г Pt
 II. 0,0246 г » » 0,004369 г Br и 0,003701 г Cl
 Найдено %: Pt—40,50 (I), 40,24 (II); Br—17,76 (II); Cl—15,04 (II);
 Pt : Br : Cl = 1 : 1,07 : 2,05 (II)
 Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{ClCH}_2\text{NH}_2\text{BrPt}$ %: Pt—40,40; Br—16,53; Cl—14,67

Кристаллооптический анализ: форма кристаллов неопределенная
 $N_g = 1,718$; $N_p = 1,71$.

Следует отметить, что получение чистого хлорида удается далеко не всегда. В ряде опытов, в которых был использован давно полученный имид, в основном образуется соль, не растворимая в воде, яркожелтого цвета. Состав ее отвечает диамину, который получается в результате вытеснения метиламина хлором:



Подобное же явление наблюдалось и для аммиачного соединения.

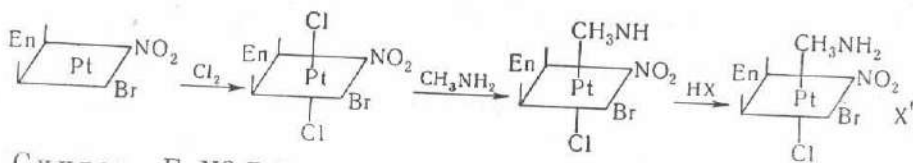
При медленном испарении разбавленного солянокислого раствора имида выделяется почти чистый диамин.

0,0563 г вещества дали 0,0237 г Pt
 0,0641 г » » 0,01229 г Br и 0,008989 г Cl
 Найдено %: Pt—42,09; Br—19,17; Cl—14,02; Pt : Br : Cl = 1 : 1,09 : 1,83
 Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{Cl}_2\text{BrPt}$ %: Pt—43,17; Br—17,67; Cl—15,68

Кристаллооптический анализ хорошо промытого водой продукта (для отделения триамина) указал на присутствие в нем одной фазы, резко отличной от триамина. Соединение это должно иметь конфигурацию, изомерную диамину $\text{EnNO}_2\text{BrCl}_2\text{Pt}$, являющемуся исходным соединением для синтеза второго граневого триамина (см. ниже).

2. Синтез граневого триамина $\text{EnNO}_2\text{BrCH}_2\text{NH}_2\text{ClPtX}$ (изомер V)

Теория указывала следующий путь синтеза граневого триамина конфигурации V:



Синтез EnNO_2BrPt и $\text{EnNO}_2\text{BrCl}_2\text{Pt}$ проводили по методикам, описанным нами ранее [3]. Получение чистых солей со строгим соотношением в них платины и галогенов удается не часто, поэтому каждый раз требовалось проводить их анализ. Приводим данные анализ тех фракций $\text{EnNO}_2\text{BrCl}_2\text{Pt}$, которые были использованы в дальнейших стадиях синтеза.

I. 0,1037 г вещества дали 0,0448 г Pt
 I. 0,0530 г » » 0,008971 г Br и 0,00918 г Cl
 II. 0,0716 г » » 0,0307 г Pt
 II. 0,0482 г » » 0,008408 г Br и 0,007402 г Cl
 Найдено %: Pt—43,20 (I); 42,87 (II); Br—16,92 (I); 17,44 (II); Cl—
 17,32 (I); 15,35 (II); Pt : Br : Cl = 1 : 0,96 : 2,20 (I); 1 : 0,99 : 1,98 (II)
 Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{BrCl}_2\text{Pt}$ %: Pt—43,17; Br—17,69; Cl—15,68

Оба образца этой соли были однофазны, идентичны и имели показатели преломления: $N_1=1,780$; $N_2=1,767$.

Синтез этилендиаминнитробромометилмидохлороплатины $\text{EnNO}_2\text{BrCH}_3\text{NHClPt}$ (имид изомера V). Взаимодействие $\text{EnNO}_2\text{BrCl}_2\text{Pt}$ с метиламином протекает стереохимически относительно взаимодействия этого соединения с аммиаком и с разобранной выше реакцией получения имида изомера IV. Однако процесс замещения хлора на метилимид на координате $\text{Cl}-\text{Pt}-\text{Cl}$ протекает заметно труднее, чем замещение брома на координате $\text{Br}-\text{Pt}-\text{Br}$. Даже повышение концентрации раствора метиламина до 30—33% не дает возможности получить чистый имид. При пятикратном объеме 15%-ного раствора метиламина, по сравнению с весом соли, продукт реакции содержит до 30—35% непрореагировавшего диамина, который отделяется от имида при его пересаживании из азотнокислого раствора.

Данные анализов пересаживаемого имида:

- I. 0,0493 г воздушно-сухого вещества дали 0,214 г Pt и потеряли при просушивании до 100° 0,0004 г
 II. 0,0553 г воздушно-сухого вещества дали 0,0236 г Pt и потеряли при просушивании до 100° 0,0009 г
 I. 0,0412 г воздушно-сухого вещества дали 0,007223 г Br и 0,0045887 г Cl
 II. 0,0373 г „ „ „ „ 0,007596 г Br
- Найдено %: Pt — 43,40 (I); 42,67 (II); Br — 17,53 (I); 20,36 (II); Cl — 11,13 (I); H_2O 0,8 (I); 1,62 (II); Pt : Br : Cl = 1 : 0,97 : 1,38 (I); 1 : 1,16 (II)
- Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{BrClCH}_3\text{NHpt}$ %: Pt — 43,69; Br — 17,88; Cl — 7,93
- Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{BrClCH}_3\text{NHpt}\cdot\text{H}_2\text{O}$ %: Pt — 42,00; H_2O — 3,87; Br — 17,19; Cl — 7,62
- Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{BrCl}_2\text{Pt}$ %: Pt — 43,17; Br — 17,69; Cl — 15,68

Данные анализов соли, нерастворившейся после обработки сырого имида разбавленной азотной кислотой:

- I. 0,0882 г вещества дали 0,0383 г Pt
 I. 0,0644 г „ „ 0,012185 г Br и 0,0084149 г Cl
 II. 0,0693 г „ „ 0,0300 г Pt
 II. 0,0392 г „ „ 0,007091 г Br и 0,004192 г Cl
- Найдено %: Pt — 43,42 (I); 43,29 (II); Br — 18,92 (I); 18,09 (II); Cl — 13,06 (I); 10,70 (II); Pt : Br : Cl = 1 : 1,06 : 1,65 (I); 1 : 1,02 : 1,36 (II); Pt : Γ = 1:2,71 (I); 1:2,38 (II).

Следовательно, образец I представляет собой смесь диамина (71%) и имида (29%), который, возможно, не успел полностью раствориться.

Кристаллооптический анализ соли указывает на присутствие в ней основной фазы — диамина ($N_1 > 1,78$; $N_2 = 1,767$).

Данные анализов пересаживаемого имида:

- 0,0566 г воздушно-сухого вещества дали 0,0232 г Pt и потеряли при высушивании до 100° 0,0020 г
 0,0387 г воздушно-сухого вещества дали 0,007969 г Br и 0,002269 г Cl
- Найдено %: Pt — 40,98; H_2O — 3,53; Br — 20,59;
 Cl — 5,86; Pt : Br : Cl = 1,00 : 1,22 : 0,78; Pt : Γ = 1,00 : 2,00

Обращает на себя внимание заметно завышенное отношение брома к платине в пересаживаемом и непересаживаемом имиде по сравнению со строгим соотношением их в исходном диамине (см. стр. 30).

Вероятно в результате сильно щелочной среды во время проведения реакций замещения хлора на группу метилимида и пересаживания имида

происходит отщепление брома в одних молекулах и замещение ими хлора — в других.

Синтез этилендиаминнитробромометилимидохлороплатесолей $\text{EnNO}_2\text{BrClCH}_3\text{NH}_2\text{PtX}$ (изомер V). Нитрат изомера V образуется при взаимодействии $\text{EnNO}_2\text{BrCH}_3\text{NH}_2\text{ClPt}$ с азотной кислотой. Соль в отличие от триамина $\text{EnNO}_2\text{BrNH}_3\text{ClPtNO}_3$ не содержит воду.

| | | |
|-----|------------------------|-----------------------------------|
| I | 0,0478 г вещества дали | 0,0186 г Pt |
| I. | 0,0611 г | » » 0,008351 г Br и 0,004875 г Cl |
| II. | 0,0499 г | » » 0,0188 г Pt |
| II. | 0,0427 г | » » 0,006652 г Br и 0,003233 г Cl |

Найдено %: Pt — 38,91 (I); 37,67 (II); Br — 13,66 (I); 15,57 (II);
Cl — 7,97 (I); 7,57 (II); Pt : Br : Cl = 1 : 0,87 : 1,14 (I); 1 : 1,01 : 1,10 (II)
Вычислено для $\text{EnNO}_2\text{BrCH}_3\text{NH}_2\text{ClPtNO}_3$ %: Pt — 38,37; Br — 15,67;
Cl — 6,95

Для характеристики полученного нами триамина была определена его молекулярная электропроводность. Значения ее в согласии с приписываемым ему граневым строением отвечают двухионному электролиту, медленно гидратирующемуся во времени.

Молекулярная электропроводность $\text{EnNO}_2\text{BrCH}_3\text{NH}_2\text{ClPtNO}_3$ при 25°.

При разведении

| | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|
| v , л/моль | 1000 | 2000 | 4000 | 8000 |
| μ , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$ | 86,41 | 86,77 | 89,90 | 92,68 |

При гидратации ($v = 1000$ л/моль):

| | | | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| t , мин. | 15 | 25 | 35 | 45 | 55 | 65 |
| μ , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$ | 91,33 | 93,08 | 94,98 | 96,76 | 98,81 | 101,77 |
| t , мин. | 75 | 85 | 95 | 105 | 115 | 125 |
| μ , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$ | 102,84 | 103,68 | 104,78 | 106,54 | 107,19 | 107,97 |
| t , мин. | 145 | 165 | 185 | 205 | 230 | 280 |
| μ , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$ | 110,11 | 111,77 | 113,33 | 114,06 | 116,90 | 119,56 |

Сопоставление полученных данных с данными для изомера IV показывает (см. рисунок), что ход кривых молекулярной электропроводности при гидратации у них различен. Изомер V гидратируется заметно сильнее изомера IV при меньшем начальном значении μ . Равновесие для изомера IV достигается быстрее.

Путем восстановления гидразинхлоридом нитрата триамина V удалось доказать только граневое расположение аминных и кислотных групп: продуктом восстановления является диамин EnNO_2BrPt с примесью EnNO_2ClPt .

| | |
|------------------------|-----------------------------------|
| 0,0524 г вещества дали | 0,0282 г Pt |
| 0,0480 г | » » 0,006213 г Br и 0,002308 г Cl |

Найдено %: Pt — 53,81; Br — 12,94; Cl — 4,80; Pt : Br : Cl = 1 : 0,58 : 0,49;
Pt : Cl = 1 : 1,07

Вычислено для EnNO_2BrPt %: Pt — 51,20; Br — 20,95

Вычислено для EnNO_2ClPt %: Pt — 57,96; Cl — 10,52

Образование хлорида триамина V при растворении имида $\text{EnNO}_2\text{BrCH}_3\text{NH}_2\text{ClPt}$ в соляной кислоте протекает значительно чище, чем хлорида изомера IV. Только в случае выделения соли из разбавленных растворов при их медленном испарении наблюдается одновременное образование и триамина и диамина. Это указывает на то, что метиламин против хлора прочнее связан с платиной, чем против брома. При растворении неперекристаллизованного имида в HCl (1 : 4—1 : 6) до насыщения (и быстром отделении нерастворившейся соли) из маточного раствора неизменно выделяется чистый хлорид триамина со сравнительно незначительно повышенным содержанием брома (I).

Состав триамина, полученного из той же порции имида, но предварительно перекристаллизованного, уже значительно отклоняется от теоретического состава (II).

| | | | |
|-----------|------------------------|-----------------------------|--|
| I. | 0,0417 г вещества дали | 0,0168 г Pt | |
| I. | 0,0207 г | » | 0,003666 г Br и 0,002821 г Cl |
| II. | 0,0482 г | » | 0,0186 г Pt |
| II. | 0,0314 г | » | 0,0033449 г Br и 0,0034958 г Cl |
| Найдено | %: | Pt — 40,28 (I); 38,66 (II); | Br — 17,71 (I); 20,20 (II); |
| | | Cl — 13,62 (I); 11,13 (II); | Pt : Br : Cl = 1 : 1,07 : 1,86 (I); 1 : 1,28 : 1,58 (II) |
| Вычислено | для | $EnNO_2BrCH_3NH_2ClPtCl$ %: | Pt — 40,40; Br — 16,53; |
| | | Cl — 14,67 | |
| Вычислено | для | $EnNO_2BrCH_3NH_2BrPtCl$ %: | Pt — 36,99; Br — 30,28; |
| | | Cl — 6,71 | |

Следовательно, использовать перекристаллизованный имид для получения солей триамина нельзя, потому что, как было отмечено выше, процесс образования имида сопровождается повышением содержания брома в соединении в результате замещения хлора и, как видно из приведенных выше анализов, этот процесс протекает дальше при перекристаллизации имида.

В заключение выражаем глубокую благодарность Э. С. Буровой за многократно проведенные кристаллооптические исследования солей.

Поступило в редакцию
6 декабря 1954

ВЫВОДЫ

1. Получены соли двух изомерных граневых триаминов: $EnNO_2ClCH_3 \cdot NH_2BrPtX$ и $EnNO_2BrCH_3NH_2ClPtX$ ($X = NO_3, Cl$).
2. Пути синтеза и свойства метиламиновых и аммиачных триаминов $EnNO_2ClAmBrPtX$ и $EnNO_2BrAmClPtX$ ($Am = NH_3, Me$) аналогичны.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев и О. Н. Адрианова. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 2, 20.
2. И. И. Черняев и О. Н. Адрианова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1949, 23, 9.
3. И. И. Черняев и О. Н. Адрианова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1949, вып. 24, 79.
4. И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1928, вып. 6, 23.