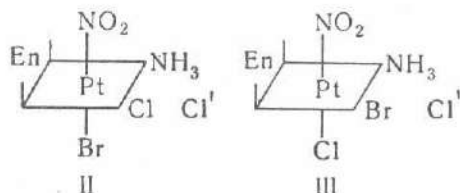


И. И. ЧЕРНЯЕВ и О. Н. АДРИАНОВА

О ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИИ ТРИАМИНА СОСТАВА
[EnNH₃PtClBrNO₂]₂X

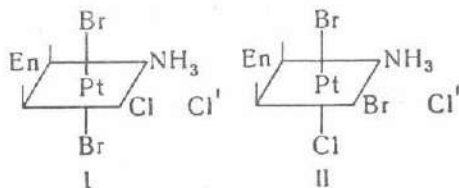
Сообщение III

В сообщении I при описании синтеза транс-триамина (фиг. 1, III) было показано, что в результате замещения двух хлоров в трихлортриамине EnNH₃Cl₃PtCl на бром при действии KBr образуется не транс-дибромотриамин EnNH₃ClBr₂PtCl (фиг. 2, I), а его цис-изомер EnNH₃Br₂ClPtCl (фиг. 2, II) [1].



Фиг. 1

Было высказано предположение, как наиболее вероятное, что образование цис-изомера II происходит в результате изомеризации образующегося в первый момент, согласно принципу трансвлияния, транс-дибромосоединения. Неустойчивость конфигурации с координатой Br—Pt—Br в данном случае можно было объяснить большим трансвлиянием брома, приближающим его по свойствам к нитрогруппе, которая никогда не дает в результате реакций замещения транс-динитросоединений, а только мононитрозамещенные.



Фиг. 2

Однако необходимо было непосредственно доказать справедливость предложенного механизма образования цис-дибромосоединения, так как до сих пор в ряду соединений четырехвалентной платины другого случая изомеризации, кроме случая внутримолекулярной перегруппировки, которую наблюдал в последнее время Хенеган и Бэйлар [2] при взаимодействии транс-аквогидроксонитрата EnCl₂OH(H₂O)PtNO₃ с этилендиамином, не

наблюдалось. Для этого мы решили получить дибромохлоротриамин окислением бромом $\text{EnNH}_3\text{ClPtCl}$ и выяснить его конфигурацию. При таком пути синтеза единственной причиной образования цис-конфигурации должно быть изомеризация обязательно образующейся сначала транс-формы.

Необходимый для проведения реакции окисления триамин двухвалентной платины $\text{EnNH}_3\text{ClPtCl}$ получали восстановлением $\text{EnNH}_3\text{Cl}_3\text{PtCl}$ гидразинхлоридом в слабощелочной среде. Соль представляет собой белые иголки, хорошо растворимые в воде. Выход $\sim 80\%$.

I.	0,0690 г	вещества дали	0,0395 г	Pt
II.	0,0758 г	»	»	0,0433 г Pt
III.	0,0831 г	»	»	0,0759 г Pt
I.	0,0894	»	»	0,0759 г AgCl

Найдено %: Pt — 57,24 (I); 57,12 (II); 56,91 (III); Cl — 20,99 (I);
Pt : Cl = 1 : 2,01 (I)

Вычислено для $\text{EnNH}_3\text{ClPtCl}\% : \text{Pt} - 56,89; \text{Cl} - 20,66$

10%-ный раствор этой соли окисляли бромом на холоду до появления не исчезающей яркожелтой окраски. Раствор упаривали на водяной бане до начала кристаллизации. После остывания раствора отфильтровывали выделившиеся яркожелтые кристаллы и промывали их спиртом (фракция а). Из маточника выделялась при вторичном упаривании еще одна фракция соли (фракция б). Состав солей отвечает $[\text{EnNH}_3\text{PtClBr}_2]\text{Cl}$, с несколько завышенным против теории, особенно для первых фракций, содержанием брома, скорей всего за счет частичного замещения внешнесферного хлора.

Ia.	0,1042 г	вещества дали	0,0397 г	Pt
Iб.	0,0664 г	»	»	0,0255 г Pt
IIa.	0,1508 г	»	»	0,0576 г Pt
IIa	(перекристаллизованная)	0,0851 г	вещества дали	0,0326 г Pt
IIIa.		0,0819 г	»	» 0,0315 г Pt
Iб.	0,1091 г	вещества дали	0,1423 г	AgCl + AgBr
IIa.	(перекристаллизованная)	0,1902 г	вещества дали	0,0630 г $\text{AgX}_{\text{внешн.}}$
IIa.	»	0,0724 г	»	» 0,02546 г Br и 0,008580 г Cl

Найдено %: Pt — 38,09 (Ia), 38,40 (Iб), 38,19 (IIa), 38,30 (IIa перекристалл.);
38,46 (IIIa); Cl + Br — 45,43 (Iб); Br — 35,17 (IIa); Cl — 11,85 (IIa);
 $\text{X}_{\text{внешн.}}$ — 8,24 (X=Cl), 14,09 (X=Br); Pt : Br : Cl = 1 : 2,24 : 1,70 (IIa);

Pt : Cl = 1 : 3,94 (IIa)

Вычислено для $[\text{EnNH}_3\text{PtBr}_2\text{Cl}]\text{Cl}\% : \text{Pt} - 38,81; \text{Cl} + \text{Br} - 45,87; \text{Br} - 31,77;$
Cl — 14,07; $\text{Cl}_{\text{внешн.}}$ — 7,04

Для выяснения строения полученного соединения мы в первую очередь исследовали его взаимодействие с нитритом натрия.

Если $[\text{EnNH}_3\text{PtClBr}_2]\text{Cl}$ имеет транс-дибромконфигурацию, то должно было образоваться соединение состава и строения, отвечающее полученному нами ранее второму изомеру триамина $[\text{EnNH}_3\text{PtClBrNO}_2]\text{Cl}$ (фиг. 1, II):



а в случае цис-строения — дибромнитросоединение:



Реакцию проводили как обычно, действуя на холодный, слегка подщелоченный, концентрированный раствор соли рассчитанным по теории

(хотя избыток не мешает) количеством NaNO_2 . Из заметно посветлевшего раствора выделяется светложелтая соль. Выход 60—80%.

I.	0,0666 г	вещества дали	0,0259 г Pt (из фр. Iб [EnNH ₃ PtClBr ₂]Cl)
II.	0,0814 г	»	» 0,0313 г Pt (из фр. IIа —»—»—)
II.	0,0622 г	»	» 0,017897 г Br и 0,005431 г Cl (из фр. IIа [EnNH ₃ PtClBr ₂]Cl)
III.	0,0693 г	»	» 0,0267 г Pt (из фр. IIа перекр. [EnNH ₃ PtClBr ₂]Cl)
III.	0,0819 г	»	» 0,02357 г Br и 0,006928 г Cl (—»—)
III.	(перекр.) 0,0710 г	вещества дали	0,0270 г Pt (—»—)
III.	» 0,0572 г	»	» 0,016938 г Br и 0,004483 г Cl (—»—)
III.	» 0,0932 г	»	» 0,0273 г AgX _{внешн.} (—»—)

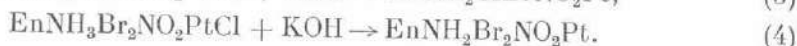
Найдено %: Pt—38,88 (I), 38,45 (II), 38,52 (III), 38,02 (III перекристаллизованная); Br—28,77 (II), 28,77 (III), 29,61 (III перекристаллизованная); Cl—8,73 (II), 8,45 (III), 7,83 (III перекристаллизованная); Cl_{внешн.}—7,24; Pt:Br:Cl—1:1,80:1,23 (II); 1:1,83:1,20 (III); 1:1,90:1,43 (III перекристаллизованная)

Вычислено для $\text{EnNH}_3\text{ClNO}_2\text{BrPtCl}$ %: Pt—41,62; Br—17,03, Cl—17,24; Cl_{внешн.}—7,55

Вычислено для $\text{EnNH}_3\text{Br}_2\text{NO}_2\text{PtCl}$ %: Pt—38,01; Br—31,12; Cl—6,90

Как видно из опытных данных, состав полученного соединения резко отличается от состава $\text{EnNH}_3\text{ClBrNO}_2\text{PtCl}$ и очень близок к $\text{EnNH}_3\text{Br}_2\text{NO}_2\text{PtCl}$, т. е. указывает на цис-дибромостроение исходного триамина.

Однако такого же состава соединение могло получиться и из транс-дибромосоединения, если вытесненный из внутренней сферы бром [см. уравнение (1)] заместит внешнесферный хлор и образуется бромид триамина $\text{EnNH}_3\text{ClNO}_2\text{BrPtBr}$. Сделать выбор между этими двумя формулами для соединения полученного состава оказалось возможным путем исследования реакции амидирования, так как состав имидов у них должен быть различен:



При действии избытка 10%-ного раствора щелочи на концентрированные растворы соли происходит выделение имида оранжевого цвета. Анализ отфильтрованного, промытого холодной водой и спиртом вещества дал следующие результаты:

I.	0,0987 г	вещества дали	0,0425 г Pt (из фильтрата после отделения фр. II [EnNH ₃ PtNO ₂ Br]Cl)
I.	0,1073 г	»	» 0,028009 г Br и 0,004625 г Cl (» » » » »)
II.	0,0858 г	»	» 0,0358 г Pt (из фр. IIа [EnNH ₃ PtNO ₂ Br]Cl)
II.	0,0720 г	»	» 0,021473 г Br и 0,001807 г Cl (из фр. IIа [EnNH ₃ PtNO ₂ Br ₂]Cl)
III.	0,0841 г	»	» 0,0351 г Pt (из фильтрата после перекристаллизации фр. III [EnNH ₃ PtNO ₂ Br ₂]Cl)
IV.	0,0572 г	»	» 0,0233 г Pt (из перекристаллизованной фр. III [EnNH ₃ PtBr ₂ NO ₂]Cl)

Найдено %: Pt—43,05 (I); 41,72 (II); 41,43 (III); 40,73 (IV);

Br—26,10 (I); 29,82 (II); Cl—4,31 (I); 2,51 (II);

Pt:Br:Cl—1:1,48:0,55 (I); 1:1,74:0,33 (II)

Вычислено для $\text{EnNH}_3\text{Br}_2\text{NO}_2\text{Pt}$ %: Pt—40,92; Br—33,50

Вычислено для $\text{EnNH}_3\text{ClBrNO}_2\text{Pt}$ %: Pt—45,13; Br—18,47; Cl—8,19

Полученные результаты анализов определенно указывают на то, что при действии щелочи практически отщепляется только хлор (Pt:Br:Cl = 1:1,80:1,23 у хлорида и Pt:Br:Cl = 1:1,74:0,33 у амида), и, следовательно, исходный триамин имеет цис-дибромоконфигурацию (см. уравнение 4). Примесь хлора во внутренней сфере связана с присутствием в исходном дибромохлоротриамине $[\text{EnNH}_3\text{PtBr}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ наряду с цис-формой

примеси первоначально образующейся транс-дибромоконфигурации в результате неполноты протекания процесса изомеризации.

Примесь $\text{EnNH}_3\text{ClBrNO}_2\text{PtCl}$ в $\text{EnNH}_3\text{Br}_2\text{NO}_2\text{PtCl}$ кристаллооптически не обнаруживается.

Для подтверждения идентичности строения дибромохлоротриамина, полученных как окислением бромом $\text{EnNH}_3\text{ClPtCl}$ (I), так и действием KBr на $\text{EnNH}_3\text{Cl}_3\text{PtCl}$ (II), мы определили растворимость (раздельную и совместную) их нитропроизводных состава $[\text{EnNH}_3\text{PtBr}_2\text{NO}_2]\text{Cl}$, обозначенных ниже соответственно I и II. Во всех случаях она оказалась равной и резко отличной от растворимости соединения того же состава, имеющего транс-дибромоконфигурацию $\text{EnNH}_3\text{NO}_2\text{Br}_2\text{PtCl}$ (36,15%).

I. 1,9207 г раствора дали 0,0774 г сухого вещества

I. 2,4223 г » » 0,1003 г » »

I+II. 2,4382 г раствора дали 0,1000 г сухого вещества

Растворимость %: 4,03 (I); 4,14 (I); 4,10 (I + II)

Растворимость II была определена ранее ([1], стр. 29) и равна 4,04%

Следовательно, полученный нами дибромонитротриамин имеет цис-дибромоконфигурацию.

Так как значение растворимости цис-дибромонитротриамина практически совпадает с растворимостью присутствующей в нем в качестве примеси хлоробромонитротриамина $\text{EnNH}_3\text{ClBrNO}_2\text{PtCl}$ — 4,48; 4,51% ([1], стр. 22), полученного нами ранее, мы определили также их совместную растворимость, которая оказалась на 28% больше совместной растворимости дибромонитротриамина:

2,4159 г раствора $[\text{EnNH}_3\text{PtBr}_2\text{NO}_2]\text{Cl}$ и $\text{EnNH}_3\text{ClBrNO}_2\text{PtCl}$ дали 0,1275 г сухого вещества

Растворимость %: 5,27

Ниже приводим сопоставление значений показателей преломления для полученных нами солей, которое также подтверждает факт изомеризации дибромохлоротриамина $[\text{EnNH}_3\text{PtBr}_2\text{Cl}]\text{Cl}$, полученного различными способами:

$[\text{EnNH}_3\text{PtBr}_2\text{Cl}]\text{Cl}$		$\text{EnNH}_3\text{Br}_2\text{NO}_2\text{PtCl}$		$\text{EnNH}_3\text{ClBrNO}_2\text{PtCl}$
I	II	I	II	
$N_g, N_m > 1,776$ $N_p = 1,717$	$N_g, N_m > 1,776$ $N_p = 1,717$	$N_g, N_m > 1,776$ $N_p = 1,745$	$N_g, N_m > 1,776$ $N_p = 1,745$	$N_g, N_m > 1,776$ $N_p = 1,716$

В дополнение к реакции с нитритом натрия нами была проведена реакция дибромохлоротриамина, полученного обоими способами, с аммиаком. В случае его транс-конфигурации должен был получиться смешанный хлорбромтетраамин по уравнению



а в случае цис-конфигурации — дибромтетраамин



Так как состав обоих соединений одинаков и, кроме того, реакция вытеснения, протекающая в щелочной среде, сопровождается реакцией амидирования, для определения состава внутренней сферы наиболее

удобным оказалось получать нитраты тетрамина. Реакцию проводили следующим образом: в раствор триамина прибавляли избыток аммиака, а затем, через несколько минут — раствор азотной кислоты. Если после прибавления аммиака успеваел выделяться амидотриамин, то его отделяли и растворяли в разбавленной азотной кислоте.

Из азотнокислых растворов при медленном испарении выделяются сростки светложелтых кристаллов тетрамина.

Анализ соли: а) полученной из $[EnNH_3PtBr_2Cl]Cl$ (способ I)

0,0825 г вещества дали 0,0286 г Pt
0,0665 г » » 0,01564 г Br и 0,001240 г Cl

б) полученной из $EnNH_3PtBr_2Cl]Cl$ (способ II)

0,0740 г вещества дали 0,0255 г Pt
0,0926 г » » 0,0312 г Pt
0,0597 г » » 0,014342 г Br и 0,00134 г Cl

Найдено %: Pt — а) 34,66, б) 34,45; 33,69;

Br — а) 23,51; б) 24,02;

Cl — а) 1,86; б) 2,25;

Pt : Br : Cl — а) 1 : 1,66 : 0,29; б) 1 : 1,69 : 0,35

Вычислено для $EnNH_3Br_2NH_3Pt(NO_3)_2$ %: Pt — 34,06; Br — 27,88

Вычислено для $EnNH_3ClBrNH_3Pt(NO_3)_2$ %: Pt — 36,93; Br — 15,11; Cl — 6,70

Как видно из результатов анализов тетрамина, в обоих случаях ~ 70% исходного триамина имеет цис-конфигурацию.

Таким образом, исследуя реакции взаимодействия дибромохлоротриамина $[EnNH_3PtClBr_2]Cl$, полученного различными способами, с нитритом натрия и аммиаком, нам удалось установить, что транс-дибромоконфигурация для этого соединения действительно оказывается неустойчивой и почти полностью изомеризуется в цис-форму.

ВЫВОДЫ

1. Получен триамин $[EnNH_3PtClBr_2]Cl$ окислением бромом $EnNH_3ClPtCl$. Исследовано взаимодействие его с $NaNO_2$ и NH_3 .

2. Установлено, что соли состава $[EnNH_3PtClBr_2]Cl$, полученные как окислением $EnNH_3ClPtCl$ бромом, так и в результате замещения хлора на бром в $EnNH_3Cl_3PtCl$, имеют конфигурацию $EnNH_3Br_2ClPtCl$ (70—75%), образовавшуюся в результате изомеризации малоустойчивой транс-дибромоконфигурации $EnNH_3ClBr_2PtCl$.

Поступило в редакцию
5 апреля 1955 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев и О. Н. Адрианова. Изв. Сектора платины АН СССР, 1949, вып. 23, 9.
2. L. Nenegan, J. Bailar. J. Am. Chem. Soc., 1953. 75, 1840.