

А. М. РУБИНШТЕЙН

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ С  $\alpha$ - И  $\beta$ -АМИНОПИРИДИНОМ**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 28 VI 1938)

Исследования пиридиновых комплексных соединений двухвалентной платины, произведенные многими авторами, начиная с классических работ Иоргенсена, привели к установлению очень важных закономерностей при образовании комплексных соединений.

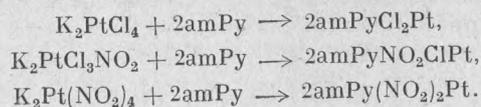
Исследования пиридиновых комплексных соединений четырехвалентной платины, произведенные автором под руководством проф. И. И. Черняева, полностью подтвердили приложимость принципа трансвляния к исследованию этих соединений, а также привели к установлению новых фактов в области пиридиновых комплексных соединений.

Комплексные соединения платины с  $\alpha$ - и  $\beta$ -аминопиридином до сих пор не изучены. Изучение этих соединений представляло большой интерес главным образом с целью выяснить, не будут ли образовываться при взаимодействии  $\alpha$ - и  $\beta$ -аминопиридина комплексные соединения с замыканием цикла; особенный интерес представлял вопрос, как будет влиять положение аминогрупп в бензольном ядре на образование комплексных соединений.

Исследование действия  $\alpha$ -аминопиридина на соли двухвалентной платины показало: 1)  $\alpha$ -аминопиридин образует устойчивое комплексное соединение с платиной; 2) при образовании комплексного соединения цикла не образуется; 3) сам аминопиридин присоединяется к платине азотом аминогруппы; 4) удалось выделить целый ряд комплексных соединений с  $\alpha$ -аминопиридином, которые можно окислением перевести в комплексные соединения четырехвалентной платины, содержащие аминопиридин; 5) одновременно с окислением платины происходит галоидирование аминопиридина с образованием ди- $\beta\beta_1$ -галоидозамещенного аминопиридинового комплексного соединения четырехвалентной платины.

Исследование действия  $\alpha$ - и  $\beta$ -аминопиридина на соли двухвалентной платины изучалось на реакциях взаимодействия с  $K_2PtCl_4$ ,  $K_2PtCl_3NO_2$  и  $K_2Pt(NO_2)_4$ .

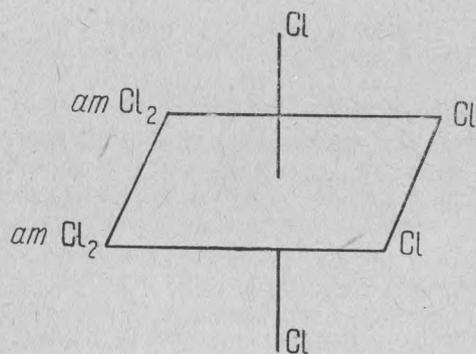
Реакция взаимодействия  $\alpha$ -аминопиридина с взятыми солями двухвалентной платины была следующей:



Изучение действия  $\alpha$ -аминопиридина на  $K_2PtCl_4$ . Навеска  $K_2PtCl_4$  растворялась в небольшом количестве воды и к ней прибавлялся раствор  $\alpha$ -аминопиридина в воде, содержащей точно две молекулы  $\alpha$ -аминопиридина. После некоторого стояния выделяется сначала желтый, а затем зеленоватого цвета осадок. Результаты анализа этого вещества показывают, что вначале выделяется чистая соль состава  $2amPyCl_2Pt$ , а затем начинает выделяться зеленоватый осадок (иногда даже черный), который дает повышенную цифру на платину. Анализ: навеска 0.1528; после просушивания 0.1505; вес платины 0.0650; процент платины на сухую навеску 43.19. Теория платины в  $2amPyCl_2Pt=42.99$ .

Необходимо отметить, что действие  $\alpha$ -аминопиридина на  $K_2PtCl_4$  должно производиться на холоду, иначе получается осмоление  $\alpha$ -аминопиридина и выделяется черный осадок переменного состава.

Изучение взаимодействия  $K_2PtCl_4$  с одной молекулой  $\alpha$ -аминопиридина не привело к получению строго индивидуального вещества. Получающиеся соединения имеют различный состав.



Особый интерес представляла реакция окисления  $2amPyCl_2Pt$  газообразным хлором. Изучение свойства свободного  $\alpha$ -аминопиридина показало, что при действии свободного хлора на  $\alpha$ -аминопиридин идет галогенирование его, причем в результате реакции получается  $\beta$ - и  $\beta\beta_1$ -галогидозамещенные аминопиридины. Необходимо было исследовать, как будет вести себя  $\alpha$ -аминопиридин в комплексном соединении при окислении платины.

Взятая навеска  $2amPyCl_2Pt$ , взмученная в воде, подвергалась действию газообразного хлора. При пропускании хлора наблюдается постепенное покраснение осадка. Окончание окисления определяется по анализам на платину, причем процесс окисления ведется до тех пор, пока анализы на платину не становятся постоянными.

Анализ вещества, полученного при окислении и хлором. На платину: навеска 0.1010; вес платины 0.0294; процент платины 21.11. На азот: навеска 0.0808; см<sup>3</sup> азота 6.3; температура 24°; давление 750 мм; процент азота 8.57. Отношение азота к платине 4.1. На хлор: навеска 0.1250; вес хлористого серебра 0.1936; процент хлора 38.32. Отношение хлора к платине 7.29. Пониженный процент хлора объясняется тем, что хлор определялся спеканием с содой, а не методами органического анализа.

Результаты анализа показывают, что при окислении  $2amPyCl_2Pt$  хлором наряду с окислением двухвалентной платины до четырехвалентной идет реакция галогенирования аминопиридина с образованием соединения (см. фиг.).

Теория платины 29.27%; хлор 42.86%; азот 8.39%.

Была изучена также реакция взаимодействия крепкой серной кислоты и перекиси водорода с  $2amPyCl_2Pt$ .

Осадок  $2amPyCl_2Pt$  растворяется в крепкой серной кислоте, при растворении жидкость окрашивается в бурый цвет и выделяется сернистый газ. При действии воды на полученный раствор выделяется желтый осадок (раствор соли в серной кислоте выливается в холодную воду; при этом выделяется аморфный сначала желтый, а потом чернеющий осадок; при промывании водой осадок буреет).

Анализ полученного вещества

Навеска	0.0900	Платина	0.0434	% платины	48.32
»	0.1270	»	0.614	% »	48.35
»	0.1211	»	0.0594	% »	49.05
»	0.0971	»	0.0454	% »	46.76

Для выяснения причин бурения осадка при промывании водой часть осадка промывается только безводным спиртом. Цвет осадка желтовато-зеленый.

Анализ

Навеска	0.1125	Платина	0.0543	% платины	49.4
»	0.0959	»	0.0462	% »	48.2

Полученное при окислении серной кислотой вещество при кипячении с водой показывает с  $BaCl_2$  и  $AgNO_3$  только слабую муть.

Как видно из анализов, в результате действия крепкой серной кислоты одновременно с окислением комплексного соединения происходит его частичное разрушение, в связи с чем вещество имеет некоторый неопределенный состав и повышенное содержание платины.

Для того чтобы выяснить структуру нашего комплексного соединения  $2amPtCl_2Pt$ , мы воспользовались реакцией Н. С. Курнакова действия тиомочевины на комплексные соединения платины.

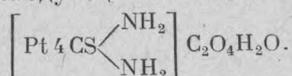
Навеска  $2amPtCl_2Pt$  обрабатывалась избытком раствора тиомочевины и нагревалась (очень слабое нагревание) до полного растворения  $2amPtCl_2Pt$ . Цвет раствора желтый. К раствору прибавляем оксалат калия и при этом сразу выделяется кристаллический осадок белого цвета.

Анализ: навеска 0.0964, после просушивания 0.0931, потеря при просушивании 0.0033, % платины на сухую навеску 33.08, % воды 3.42.

Навеска 0.1066, после просушивания 0.1039, вес платины 0.0344, % платины 33.12, % воды 2.54.

Анализ на серу: навеска 0.0737, вес  $BaSO_4$  0.1206, % серы 22.47.

Результаты анализа показывают, что при действии оксалата калия получается соединение следующего состава:



В связи с тем, что при действии тиомочевины происходит полное замещение во внутренней сфере на тиомочевину, мы должны считать, что полученное соединение  $2amPtCl_2Pt$  имеет цис-строение.

Изучение электропроводности также подтвердило принятую нами формулу для соединения, получающегося при взаимодействиях  $\alpha$ -аминопиридина и  $K_2PtCl_4$ .

Разбавление 10 000

<i>t</i> в мин.	30	40	50	60	80
<i>μt</i>	15.8	17.9	24.5	25.6	32.95

Соль трудно растворима: даже при разбавлении 10 000 соль полностью не растворяется. Определения проводимости сделаны в присутствии осадка.

Исследования взаимодействия  $\alpha$ -аминопиридина с  $K_2PtCl_3NO_2$ . Взаимодействие  $\alpha$ -аминопиридина идет аналогично с изученной реакцией взаимодействия  $\alpha$ -аминопиридина с  $K_2PtCl_4$ .

При действии  $\alpha$ -аминопиридина на  $K_2PtCl_3NO_2$  сразу реакции не происходит. Через некоторое время начинается выпадение желтого осадка. Произведенный анализ показал, что вещество имеет следующий состав:  $2amPtClNO_2Pt$ .

Анализ на платину: навеска 0.0987, после просушивания 0.0945, % улетания воды 4.25, вес платины 0.0398, % платины на сухую навеску 42.12.

На  $\text{NO}_2$ : навеска сухая 0.1233,  $\text{cm}^3$  азота 3.1, температура  $20^\circ$ , давление 751.1, % азота 3.09.

На общий азот: навеска сухая 0.1193,  $\text{cm}^3$  азота 16.1, давление 754.8, температура  $20^\circ$ , % азота 15.26.

Теория: платина 42.01%, азот от  $\text{NO}_2$  3.01%, общий азот 15.06%.

Электропроводность

$t$ в мин. . . . .	20	30	40	50	Через 48 час.
$\mu t$ . . . . .	9.1	15.2	17.8	27.78	85.9

Исследования реакции действия газообразного хлора привели нас к выводу, что и здесь наряду с окислением платины происходит галогидирование аминопиридина.

Во взмученный водный раствор  $2\text{amPyClNO}_2\text{Pt}$  пропускается газообразный хлор. После 6—8 час. пропускания осадок краснеет.

Анализ вещества, полученного при окислении: навеска 0.0811, сухая 0.0751 (осадок при просушивании из красного цвета переходит в коричневый), вес платины 0.0218, % платины на сухую навеску 29.03.

Анализ на азот: навеска сухая 0.0570,  $\text{cm}^3$  азота 5.5, температура  $19^\circ.5$ , давление 751.6, % азота 10.88.

Анализ на хлор: навеска 0.0808, вес хлористого серебра 0.1078, % хлора 33.01 (пониженное содержание хлора объясняется тем, что определение хлора производилось спеканием с содой, а не методом органического анализа).

Теория в  $2\text{amPyClNO}_2\text{Pt}$ : платина 28.82%, азот 10.34%, хлор 36.63%.

Интересно отметить, что окисление здесь идет труднее, чем при окислении  $2\text{amPyCl}_2\text{Pt}$ .

Действие  $\alpha$ -аминопиридина на  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ . При взаимодействии  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$  с  $\alpha$ -аминопиридином выделяется светложелтый осадок, имеющий аналогичный состав с веществами, полученными при взаимодействии аминопиридина с  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  и  $\text{K}_2\text{PtCl}_3\text{NO}_2$ , а именно получается соединение состава  $2\text{amPy}(\text{NO}_2)_4\text{Pt}$ .

При исследовании действия газообразного хлора на это соединение окислить его не удалось.

Электропроводность  $2\text{amPy}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$

$t$ в мин. . . . .	10	20	30	40	Через сутки
$\mu t$ . . . . .	0.85	2.38	2.58	2.58	5.3

Исследование действия  $\beta$ -аминопиридина на соли двухвалентной платины, а также исследования действия  $\alpha$ -аминопиридина на соли палладия будут сообщены в следующей работе. Исследование продолжается.

Институт общей и неорганической химии.  
Академия Наук СССР.

Поступило  
28 VI 1938.