

А. Д. ГЕЛЬМАН и Е. Ф. КАРАНДАШОВА

**ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРОПИРИДИНАММИНПЛАТИНЫ В ВИДЕ ТРЕХ  
ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ИЗОМЕРОВ**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 22 III 1951)

Комплексные соединения двухвалентной платины с четырьмя различными заместителями во внутренней сфере известны со времени опубликования работ И. И. Черняева (1) по получению стереоизомеров для класса нитросолей типа Клеве состава  $[Pt(HxPyNH_3NO_2)] X$ , а затем В. И. Горемыкина (2) по получению платотетрамина состава  $[Pt(HxNH_3Py \alpha Py)] X_2$  и И. И. Остромысленского (3) по получению неэлектролита состава  $[PtNH_3PyClSO_3]$ .

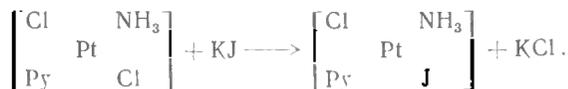
При наличии четырех различных заместителей координационная теория предсказывает существование трех пространственных изомеров. В 1949 г. нами была опубликована статья (4) о получении трех пространственных изомеров состава  $[NH_3PyClBrPt]$ .

Целью настоящей работы было получение изомеров, в состав которых в качестве внутрисферных заместителей входят пиридин, аммиак, хлор и иод.

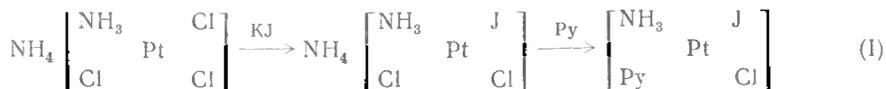
Синтез соединений этого типа представляет интерес как необходимый этап к получению соединений четырехвалентной платины с шестью различными заместителями.

Теоретически синтез трех изомеров можно осуществить на основании закономерности И. И. Черняева (5) следующими путями.

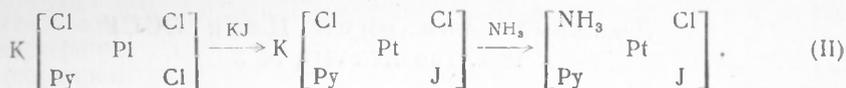
1. Синтез транс-изомера  $[PyNH_3ClPt]$  возможен путем непосредственного действия иодистого калия на транс-дихлоропиридинамминплатину:



2. Для получения цис-изомера (I) в качестве исходного вещества должна быть использована аммиачная соль Косса  $NH_4 [PtNH_3Cl_3]$ . При действии на нее рассчитанным количеством иодистого калия, а затем пиридином должен получиться цис-изомер (I):



3. Для получения цис-изомера (II) следует исходить из пиридиновой соли Косса, действуя на нее рассчитанным количеством иодистого калия, а затем аммиака:



Теоретическое обоснование этих реакций дано нами в статье (4). Предсказанные пути синтеза удалось осуществить экспериментально.

Получение транс-изомера. Вначале получение транс-изомера проводилось аналогично синтезу транс-изомера состава  $[PyNH_3ClBrPt]$  непосредственным действием иодистого калия на горячий раствор транс-дихлорида  $[PyNH_3Cl_2Pt]$ . Однако таким образом чистое вещество выделить не удалось.

В дальнейшем синтез проводился следующим образом. Навеска хорошо растертого транс-дихлорида  $[PyNH_3Cl_2Pt]$  (от 0,3 до 1,0 г), взятая на аналитических весах, помещалась в стакан, туда же переливалось от 25 до 75 мл воды. К взвеси при быстром размешивании прибавлялся иодистый калий из расчета 1 моль + 1% избытка иодистого калия на моль  $[PyNH_2ClPt]$ . После тщательного размешивания взвеси в течение 5—10 мин. цвет ее из зеленовато-желтого становился темно-желтым. Перемешивание продолжалось в течение получаса, затем осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался. Перекристаллизованное вещество представляет собой кристаллы призматической формы желто-оранжевого цвета.

При анализе вещества на платину и сумму галогенов получены следующие результаты.

Найдено %: Pt 42,87, 43,08, 42,81;  $\Sigma Cl + J$  35,25  
 $[PyNH_3ClJPt]$ . Вычислено %: Pt 43,04;  $\Sigma Cl + J$  35,08  
 Мол. вес 453,6

Свойства вещества см. в табл. 1.

Получение цис-изомера (I). Исходным веществом для получения цис-изомера (I) явилась аммиачная соль Косса  $NH_4[PtNH_3Cl_3]$ . Синтез проводился согласно теоретически предсказанной схеме. Вначале получение цис-изомера проводилось из водного раствора соли Косса прибавлением рассчитанного количества иодистого калия, а затем пиридина. Коричневое вещество, полученное в этих условиях, давало при анализах на платину цифры меньше теоретических на 2—3%.

В дальнейшем синтез велся следующим образом. Навеска соли Косса (от 0,2 до 1,2 г), взятая на аналитических весах, растворялась в небольшом количестве горячего спирта (10—50 мл).

К спиртовому раствору добавлялось рассчитанное количество кристаллического иодистого калия. Золотисто-желтый спиртовый раствор соли Косса после добавления иодистого калия постепенно темнел и становился темножелтым. К этому раствору при постоянном перемешивании прибавлялся по каплям пиридин, взятый в рассчитанном количестве. Вскоре после добавления пиридина появлялся желтый мелкокристаллический осадок. Через полчаса осадок отфильтровывался, промывался водой и сушился.

Полученное вещество представляет собой кристаллы лимонно-желтого цвета. Под микроскопом кристаллы имеют вид очень тонких иголочек.

При анализе вещества на платину и сумму галогенов получены следующие результаты.

Найдено %: Pt 42,89, 42,76, 43,00;  $\Sigma Cl + J$  35,32  
 $[PyNH_3ClJPt]$ . Вычислено %: Pt 43,04;  $\Sigma Cl + J$  35,08  
 Мол. вес 453,6

Свойства цис-изомера (I) см. в табл. 1.

Таблица 1

Свойства	$\left[ \begin{array}{ccc} \text{Py} & & \text{Cl} \\ & \text{Pt} & \\ \text{J} & & \text{NH}_3 \end{array} \right]$ транс-изомер	$\left[ \begin{array}{ccc} \text{Py} & & \text{Cl} \\ & \text{Pt} & \\ \text{NH}_3 & & \text{J} \end{array} \right]$ цис-изомер (I)	$\left[ \begin{array}{ccc} \text{Py} & & \text{J} \\ & \text{Pt} & \\ \text{NH}_3 & & \text{Cl} \end{array} \right]$ цис-изомер (II)
Внешний вид	Кристаллы призматической формы желто-оранжевого цвета	Игольчатые кристаллы лимонно-желтого цвета	Игольчатые кристаллы желтого цвета
Оптические константы	$N_1 > 1,782$ $N_2 = 1,76$	$N_1 > 1,782$ $N_2 = 1,718$	$N_1 > 1,782$ $N_2 = 1,720$
Растворимость в воде при 20°	0,018 г в 100 г раствора	0,024 г в 100 г раствора	0,022 г в 100 г раствора
Отношение к нагреванию в капилляре на воздухе	Разлагается около 210°	Разлагается около 190°	Разлагается около 170°
Отношение к тиомочевине	Образуется $\left[ \begin{array}{ccc} \text{Py} & & \text{ThiO} \\ & \text{Pt} & \\ \text{ThiO} & & \text{NH}_3 \end{array} \right] \cdot X_2$ кристаллы белоснежного цвета	Образуется $\left[ \begin{array}{ccc} \text{ThiO} & & \text{ThiO} \\ & \text{Pt} & \\ \text{ThiO} & & \text{ThiO} \end{array} \right] \cdot X_2$ кристаллы желтого цвета	Образуется $\left[ \begin{array}{ccc} \text{ThiO} & & \text{ThiO} \\ & \text{Pt} & \\ \text{ThiO} & & \text{ThiO} \end{array} \right] \cdot X_2$ кристаллы желтого цвета

Получение цис-изомера (II). Для получения цис-изомера (II) мы исходили из пиридиновой соли Косса. Синтез проводился согласно теоретически предсказанной схеме.

Навеска пиридиновой соли Косса растворялась в небольшом количестве горячего спирта. К профильтрованному раствору прибавлялось рассчитанное количество иодистого калия, что вызывало заметное изменение окраски раствора. Сюда же добавлялся по каплям аммиак при постоянном перемешивании (20% аммиак брался в рассчитанном количестве + 1—2 капли избытка).

Желтый кристаллический осадок, появившийся на следующий день, был отфильтрован, промыт и высушен, как обычно. Под микроскопом кристаллы цис-изомера (II) представляют собой иглы желтого цвета, более крупные, чем в случае цис-изомера (I).

Анализ вещества на платину и сумму галогенов подтвердил состав цис-изомера (II).

Найдено %: Pt 42,78, 42,67, 43,08;  $\Sigma \text{Cl} + \text{J}$  35,28  
 $[\text{PtPyNH}_3\text{ClJ}]$ . Вычислено %: Pt 43,04;  $\Sigma \text{Cl} + \text{J}$  35,08  
 Мол. вес 453,6

Свойства цис-изомера (II) см. в табл. 1.

Для доказательства пространственной конфигурации трех изомеров мы руководствовались закономерностью Н. С. Курнакова<sup>(6)</sup>. Реакции проводились согласно указаниям А. А. Гринберга<sup>(7)</sup>. Эти реакции полностью подтвердили цис- и транс-конфигурацию полученных изомеров.

Поступило  
17 III 1951

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. И. Черняев, Изв. Ин-та платины, 4, 243 (1926). <sup>2</sup> В. И. Горемыкин, Изв. АН СССР, ОХН, 3, 241 (1941); <sup>3</sup> И. И. Остромысленский и А. М. Бергман, ЖРХО, 42, 611 (1910); Ver., 43, 2768 (1910). <sup>4</sup> А. Д. Гельман и Е. Ф. Карандашова, ДАН, 58, № 1 (1948); Л. Н. Эссен, Изв. сектора платины, 24, 60 (1949). <sup>5</sup> И. И. Черняев, Изв. Ин-та платины, 5, 118 (1927). <sup>6</sup> Н. С. Курнаков, ЖРХО, 25, 505 (1893). <sup>7</sup> А. А. Гринберг, Изв. Ин-та платины, 6, 132 (1928).