

А. М. РУБИНШТЕЙН и Г. В. ДЕРБИШЕР

**О НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЯХ ВНУТРИСФЕРНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ  
В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ  
С ДИАЛЛИЛАМИНОМ**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 2 VIII 1952)

Предыдущие сообщения о комплексных соединениях платины с диаллиламином, опубликованные в (1, 2), были посвящены вопросам получения указанных соединений и изучению их свойств.

В результате проведенных исследований было найдено, что при взаимодействии диаллиламина  $(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_2\text{NH}$  с нейтральным раствором хлороплатината аммония получают два соединения: темножелтого цвета соль состава  $\text{DCl}_2\text{Pt}$ , и ее димер — светложелтая соль  $[\text{D}_2\text{Pt}] [\text{PtCl}_4]$ , D — диаллиламин в обоих этих соединениях занимает два координационных места с образованием цикла.

Дальнейшим подтверждением существования диаллиламинового цикла и его прочности явилось получение и исследование смешанных аминокдиаллиламиновых соединений и их производных. Были получены соединения состава  $\text{D}(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$  и  $\text{DPy}_2\text{PtCl}_2$  и соответственно  $\{\text{D}(\text{NH}_3)_2\text{Pt}\} \cdot [\text{PtCl}_4]$  и  $[\text{DPy}_2\text{Pt}] [\text{PtCl}_4]$ .

Исследование смешанных аминокдиаллиламиновых соединений показало, что диаллиламиновый цикл обладает большой устойчивостью. При действии аминов на диаллиламиндихлорид платины  $\text{DCl}_2\text{Pt}$  во внешнюю сферу вытесняются два атома хлора без разрушения цикла. На основании свойств полученных соединений было высказано предположение, что присоединение диаллиламина к платине происходит за счет азота аминокгруппы и одной из двух двойных связей диаллиламина.

Для определения прочности связи диаллиламина с платиной и возможности получения соединений, в которых диаллиламин занимает одно координационное место, нами изучалась реакция расщепления диаллиламиновых соединений соляной кислотой. Было найдено, что действие соляной кислоты концентрации 1 : 2 при кипячении приводит к размыканию диаллиламинового цикла. Состав образующегося соединения выражается формулой  $\text{HDCl}_3\text{Pt}$ . Действие концентрированной соляной кислоты на тетрамин состава  $\text{D}(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$  приводит, в зависимости от продолжительности нагревания, к отщеплению одной или двух молекул аммиака без разрушения цикла. При этом получают соединения состава  $\text{DNH}_3\text{ClPtCl}$  и  $\text{DCl}_2\text{Pt}$ . Отщепление первой молекулы аммиака происходит сравнительно легко. Так как двойная связь обладает повышенным транс-влиянием, то можно предположить, что эта молекула аммиака находится в транс-положении к двойной связи.

Совершенно иначе протекает взаимодействие диаллиламина с хлороплатинитом калия в нейтральной среде. Интересно, что в последнем случае получить определенные соединения не удалось.

В кислой среде диаллиламин ведет себя по отношению к обоим хлороплатинитам одинаково, но совершенно иначе, чем в нейтральной среде. Неоднократными опытами было установлено, что взаимодействие диаллиламина с хлороплатинитом аммония или калия в кислой среде приводит к образованию одного и того же соединения. Этому соединению вначале по аналогии с аллиламиновыми соединениями, полученными А. Д. Гельман и Л. Н. Эссен<sup>(3)</sup>, было приписано строение, выражающееся формулой  $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}]_2$ .

При изучении свойств этого соединения обнаружилось полное его сходство с соединением, полученным при расщеплении диаллиламинхлорида платины  $\text{DCl}_2\text{Pt}$  соляной кислотой и имеющим состав  $\text{HDCl}_3\text{Pt}$ .

Так, если для соединения  $\text{HDCl}_3\text{Pt}$  было найдено из опыта Pt 48,48%; Cl 26,53% и N 4,14% и показатели преломления  $N_1 = 1,765$  и  $N_2 = 1,680$ , то для соединения  $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}]_2$  найдено: Pt 48,83%; Cl 26,77%, N 3,99% и  $N_1 = 1,767$ ,  $N_2 = 1,680$ .

Цвет обоих соединений яркожелтый. Такое совпадение свойств этих соединений дает возможность предположить, что они имеют одинаковое строение. На основании изучения свойств диаллиламиндихлорида платины  $\text{DCl}_2\text{Pt}$  и, особенно, расщепления его соляной кислотой, мы предположили, что оба соединения имеют строение моноамина  $\text{HDCl}_3\text{Pt}$ , а не димера  $[\text{Cl}_2\text{PtD} \cdot \text{HCl}]_2$ .

Изучение реакций внутрисферного замещения, проведенное для обоих соединений, еще раз подтверждает высказанное предположение.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследований некоторых реакций комплексных соединений платины с диаллиламином.

Изучалось действие аммиака, тиомочевины и едкого натра 5% и 10% концентрации на соли состава  $\text{HDCl}_3\text{Pt}$ , полученные при расщеплении диаллиламиндихлорида платины  $\text{DCl}_2\text{Pt}$  соляной кислотой и действию диаллиламина на подкисленный раствор хлороплатинита аммония. Кроме этого, изучена реакция взаимодействия тиомочевины с диаллиламиндихлоридом  $\text{DCl}_2\text{Pt}$  с целью установления конфигурации диаллиламиновых соединений платины.

Получение моноамина I  $\text{HDCl}_3\text{Pt}$  расщеплением диаллиламиндихлорида платины  $\text{DCl}_2\text{Pt}$  и его свойства. 2 г диаллиламиндихлорида кипятят с HCl концентрации 1:2. После полного растворения прозрачный раствор оставляют медленно охлаждаться в течение суток. Выделившуюся соль отфильтровывают, сушат и анализируют.

Найдено %: Pt 49,54  
 $\text{HDCl}_3\text{Pt}$ . Вычислено %: Pt 48,33  
Мол. вес 399,77

а) Реакция с аммиаком. При действии концентрированного аммиака на сухую соль при осторожном нагревании происходит растворение соли с образованием темнокоричневого раствора. При испарении полученного раствора получается коричневого цвета соль, очень похожая на смешанный аммиачно-диаллиламиновый тетрамин состава  $\text{D}(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ . Соль получается загрязненной, и по результатам химического анализа установить ее состав не удалось. Поэтому после растворения в воде полученная соль осаждалась в виде хлороплатинита.

Мы предполагаем, что реакция между моноамином  $\text{HDCl}_3\text{Pt}$  и аммиаком протекает следующим образом:



и, далее:



Химический анализ подтверждает наше предположение.

Найдено %: Pt 57,12; 57,24; N 7,89  
[D(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt][PtCl<sub>4</sub>]. Вычислено %: Pt 57,67; N 8,23

Таким образом, при действии аммиака происходит образование смешанного тетрамина, в котором диаллиламин занимает одно координационное место.

б) Реакция с тиомочевинной. Насыщенный раствор тиомочевинной, взятой по отношению к моноамину  $HDCl_3Pt$  в избытке, уже на холоду частично растворяет моноамин. Однако для полного растворения смесь следует нагреть до кипения. После растворения раствор свободно испаряется. Выделившаяся соль тщательно промывается спиртом от избытка тиомочевинной. Промытая и высушенная соль имеет яркий, лимонно-желтый цвет и кристаллическое строение.

Реакция протекает по схеме:



Найдено %: Pt 34,16; 33,69; Cl 12,90; N 18,68  
4ThioPtCl<sub>2</sub>. Вычислено %: Pt 34,23; Cl 12,43; N 19,63

Соль хорошо растворима в воде. Ее водный раствор, подкисленный  $HNO_3$ , с азотнокислым серебром сейчас же дает осадок хлористого серебра, что еще раз косвенно подтверждает строение соли.

Таким образом, действие избытка тиомочевинной на моноамин (1)  $HDCl_3Pt$  приводит к полному вытеснению из внутренней сферы как кислотных остатков, так и самого диаллиламина. В последнее время было замечено, что действие тиомочевинной из расчета двух молекул тиомочевинной на одну молекулу моноаминной приводит к получению других соединений. Исследование продолжится.

в) Реакция с  $NaOH$ . Первоначально был взят 10% раствор едкого натра. К сухой соли  $HDCl_3Pt$  добавляется 10% раствор  $NaOH$ . На холоду реакция идет очень медленно, при этом цвет раствора меняется от яркого желтого до темно-коричневого. Чрезвычайная трудность этой реакции состоит в том, что получающуюся соль очень трудно отделить от исходного моноаминной вследствие его практически полной нерастворимости в обычных растворителях, а от избытка щелочи трудно освободиться вследствие хорошей растворимости получающегося продукта.

Первоначально было сделано предположение о том, что при действии щелочи на моноамин происходит замыкание диаллиламинового цикла с образованием диаллиламиндихлорида платины  $DCl_2Pt$ . Но уже цвет получающейся соли — темно-коричневый — и ее растворимость заставляют предполагать, что образующийся под действием щелочи диаллиламиндихлорид в дальнейшем переходит в гидроксо соль  $D(OH)_2PtCl_2$ . Данные химического анализа также подтверждают возможность такого предположения.

Найдено %: Pt 50,00; Cl 19,29  
 $D(OH)_2PtCl_2$ . Вычислено %: Pt 49,14; Cl 17,84  
Мол. вес 397,32

В исходном моноаминной  $HDCl_3Pt$  %: Pt 48,83; Cl 26,61

Возможно, что реакция идет в указанном направлении. Мы попытались проводить реакцию с 5%  $NaOH$ . К сухой соли  $HDCl_3Pt$  добавляют несколько капель 5% щелочи. Смесь нагревают на водяной бане. Цвет соли из золотисто-желтого становится темно-желтым. Получающийся про-

дукт нерастворим в воде и легко отмывается от избытка щелочи. Мы предполагаем, что при действии 5% раствора щелочи на моноамин  $\text{HDCl}_3\text{Pt}$  происходит замыкание диаллиламинового цикла с образованием диаллиламиндихлорида платины  $\text{DCl}_2\text{Pt}$ .

Найдено %: Pt 52,89; Cl 21,08  
 $\text{DCl}_2\text{Pt}$ . Вычислено %: Pt 53,73; Cl 19,52

Так как обе соли — исходный моноамин и получающийся диаллиламиндихлорид — нерастворимы, разделение их практически невозможно, что влияет на результат анализа.

Так протекают реакции взаимодействия моноамин I, полученного при расщеплении диаллиламиндихлорида платины  $\text{DCl}_2\text{Pt}$  соляной кислотой, с аммиаком, тиомочевинной и щелочью. Совершенно аналогично реагирует моноамин II  $\text{HDCl}_3\text{Pt}$ , получающийся при взаимодействии диаллиламина с хлороплатинитом аммония в кислой среде.

Для сравнения мы приводим результаты соответствующих опытов.

а) Реакция с аммиаком протекает совершенно аналогично, и полученная соль выделяется в виде хлороплатинита. В полученной соли найдено: Pt 57,77%; N 8,14%.

б) С тиомочевинной в тех же условиях образуется лимонно-желтая соль, в которой найдено Pt 34,16%.

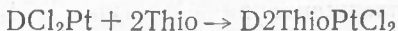
в) С 10% раствором NaOH получена темнокоричневая соль с содержанием Pt 50,09% и Cl 18,50%; с 5% раствором NaOH получена темножелтая соль, которая содержит Pt 53,38% и Cl 18,68%.

Сравнение соответствующих результатов разделов а), б) и в) для обоих соединений дает возможность утверждать, что как при расщеплении диаллиламиндихлорида  $\text{DCl}_2\text{Pt}$  соляной кислотой, так и при взаимодействии диаллиламина с хлороплатинитом в кислой среде получается одно и то же соединение — моноамин  $\text{HDCl}_3\text{Pt}$ .

Реакция взаимодействия тиомочевинной  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  с диаллиламиндихлоридом платины  $\text{DCl}_2\text{Pt}$  может служить еще одним доказательством как существования, так и прочности диаллиламинового цикла.

Насыщенный раствор тиомочевинной (безразлично, взято ли рассчитанное количество тиомочевинной или ее избыток) при действии на диаллиламиндихлорид платины  $\text{DCl}_2\text{Pt}$  вызывает растворение соли. Из полученного интенсивно окрашенного красно-коричневого раствора при испарении выделяется коричневый осадок. От избытка тиомочевинной осадок тщательно промывается спиртом. В сухой соли найдено: Pt 37,60%; 37,73% и N 13,83%.

Предполагая, что реакция между тиомочевинной и диаллиламиндихлоридом платины протекает по уравнению:



вычисляем для  $\text{D2ThioPtCl}_2$ : мол. вес. 515,38; Pt 37,88%; N 13,59%.

Таким образом, тиомочевинная при действии на диаллиламиндихлорид платины  $\text{DCl}_2\text{Pt}$  не разрушает диаллиламинового цикла, а образует смешанное соединение, вытесняя во внешнюю сферу два атома хлора.

Исследование диаллиламиновых соединений платины продолжается.

Поступило  
27 VII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. М. Рубинштейн, Г. В. Дербишер, ДАН, 74, № 2, 283 (1950).
- 2 А. М. Рубинштейн, Г. В. Дербишер, Изв. сектора платины, в. 26, 95 (1951).
- 3 А. Д. Гельман, Л. Н. Эссен, ДАН, 77, № 2, 273 (1951).