

А. ГЕЛЬМАН и Е. ГОРУШКИНА

## ОБ АЛКИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 18 XII 1946)

Смешанные алкильные соединения платины впервые получены в 1909 г. Поп и Пичей<sup>(1)</sup> взаимодействием хлорида платины ( $\text{PtCl}_4$ ) с метилиодидом магния в бензольно-эфирном растворе. Авторами описаны соединения типа:  $(\text{CH}_3)_3\text{PtX}$ , где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{OH}, \text{NO}_3, \text{SO}_4$ .

М. Лихтенвальтер<sup>(2)</sup> получила в 1940 г. соединение  $(\text{CH}_3)_4\text{Pt}$  и, как будто бы,  $\text{Pt}_2(\text{CH}_3)_6$ . Во всех упомянутых соединениях, за исключением последнего, платина четырехвалентна, но, видимо, координационно не насыщена, так как большая часть алкильных соединений платины кристаллизуется вместе с растворителем. При нагревании триметилиодида платины с аммиаком Поп и Пичей получили  $(\text{CH}_3)_3\text{PtJ}(\text{NH}_3)_2$ .

Нас особенно заинтересовали соединения этого типа, ибо при координационном числе 6 почти не остается сомнений в том, что мы имеем дело с октаэдрической конфигурацией молекулы, типичной для комплексных соединений четырехвалентной платины. На соединениях с октаэдрической конфигурацией молекулы возможно исследование внутрисферной подвижности отдельных заместителей, в том числе и алкильных групп.

Приступая к исследованию смешанных алкильных соединений платины, мы прежде всего повторили работу Поп и Пичей и получили те же результаты. Затем нами были синтезированы и исследованы пиридиновые и этилендиаминовые алкильные соединения платины, а также определены оптические константы и дипольные моменты некоторых соединений Поп и Пичей.

1. О взаимодействии триметилиодида платины с пиридином. При нагревании бензольного раствора триметилиодида платины с пиридином нам удалось получить соединение  $(\text{CH}_3)_3\text{PtJPy}_2$ . Реакция протекает быстро и гладко. В результате выпадает бледножелтое мелкокристаллическое вещество, хорошо растворимое в горячем бензоле и этиловом спирте. Выход количественный.

При анализе на платину навеска смачивалась несколькими каплями 25%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , осторожно выпаривалась и затем прокаливалась.

Навеска 0,0856 г: 0,0317 г Pt; 37,03% Pt.

» 0,0779 г: 0,0289 г Pt; 37,10% Pt.

» 0,1551 г: при сжигании по Дюма дала 6,9 мл  $\text{N}_2$  при  $t = 12^\circ \text{C}$  и  $p = 745 \text{ мм}$ ;  
5,13% N.

Для  $[(\text{CH}_3)_3\text{PtJPy}_2]$  вычислено %: Pt 37,17; N 5,33. Мол. вес 525,23.

Вещество не теряло пиридина даже при продолжительном нагревании с серной кислотой, так же как и при многочасовом кипячении с водой. Это указывает на то, что пиридин связан с платиной координационно.

2. О взаимодействии триметилиодида платины с этилендиамином. При нагревании бензольного раствора триметилиодида платины с этилендиамином получено белоснежное мелкокристаллическое вещество состава  $[(\text{CH}_3)_3\text{PtJ}_2\text{En}]$ . Приводим анализ сухого вещества.

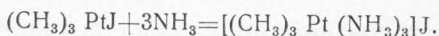
Навеска 0,0715 г: 0,0285 г Pt; 39,86% Pt.  
 » 0,0764 г: 0,0305 г Pt; 39,92% Pt.  
 » 0,0725 г при спекании с содой и осаждении  $\text{AgNO}_3$  дала 0,0361 г  $\text{AgJ}$ ; 26,9% J.  
 Найдено %: Н 4,98, 4,96; С 16,92, 17,17.  
 Для  $[(\text{CH}_3)_3\text{PtJ}_2\text{En}]$  вычислено %: Н 5,16; С 17,24;  
 Pt 40,06; J 26,04. Мол.вес 487,30.

При перекристаллизации триметил-диэтилендиамин-иодида платины из горячей воды выделялись белые блестящие иголки, имеющие другой состав, а именно:  $[\{(\text{CH}_3)_3\text{PtEn}\}_2\text{En}]_2\text{J}_2$ . Приводим анализ сухого вещества.

Навеска 0,0464 г: 0,0199 г Pt; 42,89% Pt.  
 » 0,0784 г: 0,0336 г Pt; 42,86% Pt.  
 » 0,0695 г при растворении в холодной воде и добавлении  $\text{AgNO}_3$  дала 0,0351 г  $\text{AgJ}$ ; 27,30% J.  
 » 0,0941 г при сжигании по Дюма дала 8,2 мл  $\text{N}_2$  при  $t = 14^\circ \text{C}$  и  $p = 750$  мм; 10,04% N.  
 Найдено %: Н 4,59, 4,69; С 16,17, 16,15; N 9,33, 9,23.  
 Для  $[\{(\text{CH}_3)_3\text{PtEn}\}_2\text{En}]_2\text{J}_2$  вычислено %: Н 4,62; С 15,75; Pt 42,69;  
 J 27,79; N 9,19. Мол. вес 914,16.

Определение молекулярной электропроводности показало, что при  $\nu = 10000$ ,  $t = 25^\circ \text{C}$   $\mu = 274,24$  (определено В. М. Езучевской).

3. О взаимодействии триметилиодида платины с избытком аммиака. При пропускании газообразного аммиака в бензольный раствор триметилиодида платины (до обесцвечивания раствора) появляется белый осадок. Отфильтрованный и промытый бензолом осадок представлял собой мелкокристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде и спирте. Ввиду того, что иод полностью осаждался ляписом на холоду, можно полагать, что реакция протекала согласно уравнению:



При анализе сухого вещества найдено:

Навеска 0,0955 г: 0,0450 г Pt; 47,12% Pt.  
 » 0,0896 г: 0,0423 г Pt; 47,21% Pt.  
 » 0,1716 при растворении в воде и добавлении  $\text{AgNO}_3$  дала 0,0962 г  $\text{AgJ}$ ; 30,30% J.  
 Для  $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]\text{J}$  вычислено %: Pt 46,68; J 30, 35. Мол. вес 418,23

Выводы. 1. Получены смешанные металлоорганические соединения платины с пиридином и этилендиамином типа:  $[(\text{CH}_3)_2\text{PtJPy}_2]$  и  $[(\text{CH}_3)_3\text{PtJEn}_2]$ .

2. Впервые получены соединения типа  $[\{(\text{CH}_3)_3\text{PtEn}\}_2\text{En}]_2\text{J}_2$  и  $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]\text{J}$ , содержащие в составе комплексного катиона алкильные группы.

Институт общей и неорганической химии  
 им. Н. С. Курнакова  
 Академии Наук СССР

Поступило  
 18 XII 1946

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> W. I. Pope und F. I. Peasey, J. Chem. Soc., 95, 571 (1903). <sup>2</sup> Myrl Lichtenvalter, Chem. Abst. (1940).