

АННА ГЕЛЬМАН

О ПОЛУЧЕНИИ АЛКИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ ИЗ СОЛЕЙ ЦЕЙЗЕ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 5 I 1947)

Вопрос о валентности платины в этиленовых солях Цейзе до последнего времени остается дискуссионным. Андерсон (1), Келлер (2) и др. считают, что платина в этих соединениях двухвалентна и этилен связан с ней координационно по типу аммиака. Караш и Ашфорд (3) предполагают ковалентную связь между платиной и этиленом.

Автор настоящей статьи в ряде работ (4) показал, что этилен ведет себя в солях Цейзе как кислотный остаток и что платина в этих соединениях подобна четырехвалентной.

Основное возражение Андерсона и Келлера против концепции образования ковалентной связи между этиленом и платиной сводится к тому, что, во-первых, эта связь непрочна, а во-вторых, что ни разу не удалось получить из солей Цейзе производных, содержащих четырехвалентную платину.

Что касается прочности солей Цейзе, то некоторые из них, приготовленные нами еще до войны, не разложились до настоящего времени и сохранили все свои характерные свойства.

Попытки заместить этилен аммиаком, пиридином, NO_2' или CN' приводили к отрыву этилена от центрального атома и получению соответствующих солей двухвалентной платины (1), но они еще не решали вопроса. Нужно было попытаться заместить этилен такими радикалами, характер связи которых с центральным атомом в полученном продукте реакции не вызывал бы сомнений. Наиболее удобной мне представлялась попытка заместить этилен на метильные радикалы. В случае удачи — должно было образоваться вещество, полученное Попом и Пичей (5) при взаимодействии PtCl_4 с CH_3MgJ , т. е. $(\text{CH}_3)_3\text{PtJ}$.

В предыдущей статье (6) сообщалось, что мы подтвердили работу Попа и Пичей и синтезировали, кроме того, $[(\text{CH}_3)_3\text{PtJ} \cdot 2\text{Py}]$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]\text{J}$ и аналогичные соединения с этилендиамином.

Опыт показал, что наше предположение полностью оправдалось.

Применяя калиевую соль Цейзе $\text{K}[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{Cl}_3]$ вместо PtCl_4 , удалось получить уже хорошо знакомое нам вещество $(\text{CH}_3)_3\text{PtJ}$, а затем и его производные: $[(\text{CH}_3)_3\text{PtJ} \cdot 2\text{Py}]$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]\text{J}$, $\{\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\}\text{SO}_4$ и $(\text{CH}_3)_3\text{PtCl}$.

Во всех этих соединениях платина четырехвалентна. Следовательно, в соли Цейзе она также была четырехвалентна, ибо представить, что платина окислилась в условиях проведения реакции Попа и Пичей, довольно трудно.

Экспериментальная часть (выполнена совместно с Е. А. Горюшкиной). Для приготовления метилиодида магния было взято 3 г Mg и 30 г иодистого метила в смеси с 50 мл абсолютного эфира. В колбочку с

полученным метилиодидом магния добавлялось 100 мл абсолютного бензола и затем вносились небольшими порциями (4—5 раз, всего 10 г) калиевая соль Цейзе К [PtC₂H₄Cl₃], высушенная в эксикаторе до постоянного веса. Реакция протекала очень бурно. В общей сложности реакция длилась 15—20 мин., то замедляясь, то вновь ускоряясь. Примерно через час после окончания реакции смесь выливалась в делительную воронку с ледяной водой. Водный слой фильтровался, бензольно-эфирный — испарялся на воздухе. Затем оба осадка (водного и бензольного слоев) были соединены вместе. Это была смесь искомого продукта реакции и гидрата окиси магния. Для удаления гидрата окиси магния осадок неоднократно обрабатывался разбавленной соляной кислотой. Затем он был отфильтрован, промыт водой и высушен на воздухе. Сухой остаток представлял смесь оранжевых кристаллов и какого-то коричневого аморфного вещества. Многократным экстрагированием горячим бензолом оранжевое вещество было отделено от коричневого. Перекристаллизованное из горячего бензола, оно напоминало по внешнему виду (CH₃)₃PtJ. Выход вещества 7 г, т. е. около 70% теоретического.

При анализе сухого вещества найдено:

Навеска 0,0857 г при упаривании с H₂SO₄ и прокаливании дала 0,0455 г Pt; Pt 53,09%.
 Навеска 0,0881 г. при упарив. с H₂SO₄ и прокаливании дала 0,0466 г Pt; Pt 52,90%.
 " 0,1028 г. при упарив. с H₂SO₄ и прокаливании дала 0,0548 г Pt; Pt 53,31%.
 Для (CH₃)₃PtJ рассчитано мол. вес 367,23, Pt 53,17%.

Опыт воспроизводился 4 раза. В одном случае вместо соли Цейзе применялся дихлорид [PtC₂H₄Cl₂]₂, полученный по Андерсону (1). Результат тот же самый.

При нагревании бензольного раствора оранжевого вещества с пирридином в течение 2 часов получено палево-желтое красгаллическое вещество. Анализ его указывает на [Pt(CH₃)₃J·2Py] — соединение, описанное в предыдущей статье.

Навеска 0,0964 г дала 0,0361 г Pt; Pt 37,45%.
 " 0,0663 г " 0,0244 г Pt; Pt 36,80%.
 " 0,0334 г " 0,0308 г Pt; Pt 36,93%.

Для [Pt(CH₃)₃J·2Py] рассчитано мол. вес 525,23; Pt 37,17%.

Пропусканием газообразного аммиака в бензольный раствор оранжевого вещества выделен осадок белого цвета, хорошо растворимый в воде и спирте. Анализ его указывает на [(CH₃)₃Pt(NH₃)₃]J.

Навеска 0,0912 г дала при прокаливании 0,0427 г Pt; Pt 46,82%.
 " 0,0868 г " " 0,0405 г Pt; Pt 46,66%.
 " 0,2060 г " " растворении в холодной воде и осаждении AgNO₃ дала 0,1162 г AgJ; J 30,49%.

Для [(CH₃)₃Pt(NH₃)₃]J рассчитано мол. вес. 418,23; Pt 46,58%; J 30,35%.

Кипячением оранжевой соли с Ag₂SO₄ в бензольно-ацетоновом растворе (до полного обесцвечивания) и последующим упариванием получен белый осадок триметилсульфата платины {Pt(CH₃)₃}₂SO₄. Добавление к водному раствору этой соли соляной кислоты привело к выпадению белого кристаллического осадка. Анализ его указывает на (CH₃)₃PtCl.

Навеска 0,0823 г при прокаливании дала 0,0584 г Pt; Pt 70,96%.
 Для Pt(CH₃)₃Cl рассчитано мол. вес 275,23; Pt 70,80%.

Все приведенные реакции и анализы подтверждают, что оранжевое вещество действительно представляет собой триметилиодид платины (CH₃)₃PtJ со всеми характерными для него свойствами, описанными как Попом и Пичей (5), так и нами (6).

Темнокоричневая, соль — побочный продукт взаимодействия калиевой соли Цейзе с метилиодидом магния — после тщательного промывания горячим бензолом была высушена и проанализирована. В ней найдено 39,88%Pt, выход ее около 2 г.

Реакция взаимодействия соли Цейзе с метилиодидом магния проведена на воздухе в атмосфере CO_2 и N_2 . В газообразных продуктах реакции А. Д. Петров в лаборатории Института органической химии АН СССР нашёл 34% этилена.

Выводы. 1. Взаимодействием калиевой соли Цейзе $\text{K}[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{Cl}_3]$ с CH_3MgI в эфиро-бензольном растворе получен триметилиодид платины, выделенный ранее Попом и Пичей при реакции PtCl_4 с CH_3MgI в аналогичных условиях.

2. Получен ряд производных триметилиодида, подтверждающих его полную идентичность с продуктом Попа и Пичей.

3. Получение триметилиодида платины при употреблении $\text{K}[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{Cl}_3]$ вместо PtCl_4 служит наглядным доказательством того, что платина в этиленовых соединениях действительно четырехвалентна. Исследование продолжается.

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

Поступило
5 I 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. S. Anderson, J. Chem. Soc., 971 (1933); 1042 (1936). ² R. N. Keller, Chem. Rev., 28, № 2 (1941). ³ M. S. Kharash, J. Am. Chem. Soc., 58, 1733 (1936). ⁴ А. Гельман, Компл. соед. платины с ненасыщ. молекулами, М., 1945; ДАН, 24, 6 (1939); 33, 7—8 (1941). ⁵ W. J. Pore and S. J. Peachey, J. Chem. Soc., 95, 571 (1909). ⁶ А. Гельман и Е. Горюшкина, ДАН, 57, № 1 (1947).