

А. Д. ГЕЛЬМАН и Л. Н. ЭССЕН

## О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ С АЛЛИЛАМИНОМ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 6 I 1951)

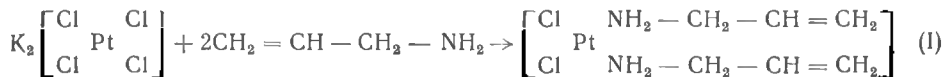
Целью настоящей работы, начатой еще в конце 1947 г., является исследование возможности присоединения аллиламина к платине по месту аминной группы и по месту двойной связи, а самое главное, нахождение условий замыкания пятичленного цикла молекулой аллиламина с платиной.

Последнее имеет принципиальное значение для химии комплексных соединений, так как замыкание цикла еще ни разу не наблюдалось в практике работы с ненасыщенными молекулами\*.

Получение аллиламиновых соединений платины с замкнутым циклом могло бы в дальнейшем позволить провести работу по разделению этих соединений на оптические антиподы и тем самым еще раз подтвердить высказанное ранее предположение о четырехвалентности платины в соединениях с ненасыщенными молекулами.

Нами исследовано взаимодействие хлороплатинита калия с аллиламином и найдено, что в зависимости от условий реакция протекает по-разному и образуются различные продукты.

1. Получение диамина платины. При взаимодействии нейтрального раствора хлороплатинита калия с аллиламином образуется диамин типа Пейроне, устойчивый при длительном нагревании с водой:

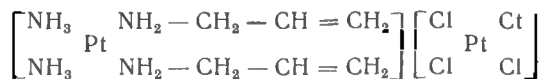


При анализе полученного вещества на платину:

Найдено %: Pt 51,53; 51,66; 51,80; 51,82  
[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. Вычислено %: Pt 51,34. Мол. вес 380,2

Полученное соединение представляет собой трудно растворимое в воде темножелтое мелкокристаллическое вещество, которое растворяется в аммиаке с образованием красновато-коричневого раствора.

Этот раствор, подкисленный соляной кислотой, дает с K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> осадок состава



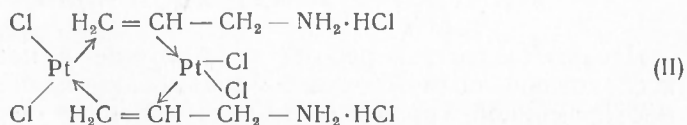
грязно-зеленого цвета.

\* В статье А. М. Рубинштейна и Г. В. Дербишер<sup>(3)</sup> речь идет о присоединении диаллиламина к платине исключительно по месту —NH— группы. Никаких циклов с участием двойной связи в описанных авторами условиях не могло быть получено, так как олефиновые вещества присоединяются к платине только в кислой среде.

Свойства вещества и состав его (по данным анализа) указывают на то, что двойная связь не принимает участия в присоединении аллиламина к центральному атому. В данных условиях, как и следовало ожидать, присоединение аллиламина к центральному атому происходит исключительно за счет азота аминогруппы.

Для того чтобы молекула могла присоединиться к центральному атому по месту двойной связи, необходимо реакцию вести в кислой среде при нагревании или в течение длительного времени при комнатной температуре

2. Получение димера. При нагревании сильно подкисленного водного раствора хлороплатинита калия с аллиламином образуется золотисто-желтый раствор, из которого при охлаждении выпадает кристаллическое соединение состава  $[\text{Cl}_2\text{PtCH}_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2\cdot\text{HCl}]_2$ , которому по аналогии с этиленовыми и фенилэтиленовыми соединениями можно приписать такую структуру

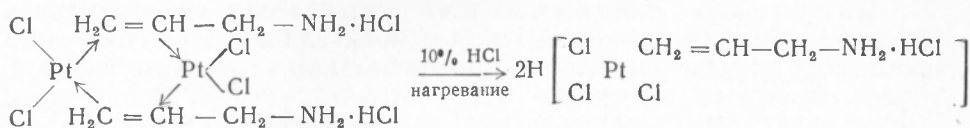


Полученный димер представляет собой блестящие золотисто-желтые кристаллы. Анализы сухого вещества на платину и хлор дали цифры, отвечающие данному составу.

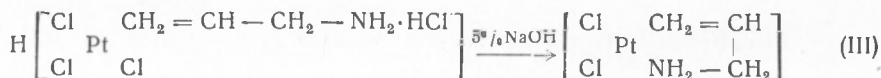
Найдено %: Pt 54,10, 54,30; Cl 29,80, 29,53  
 $[\text{Cl}_2\text{PtCH}_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2\cdot\text{HCl}]_2$ . Вычислено %: Pt 54,28; Cl 29,61 Мол. вес 719,4

При нагревании вещества с водой образуется металлическое зеркало, что свидетельствует о присоединении аллиламина к платине по месту двойной связи (1).

3. Получение кислоты Цейзе и замыкание цикла. При длительном нагревании с 10% раствором соляной кислоты полученный димер (II) переходит в кислоту типа Цейзе по уравнению



При осторожной нейтрализации ее 5% раствором едкого натра происходит замыкание цикла и образуется новое вещество, которое выпадает в виде осадка канареечно-желтого цвета:



Это вещество было тщательно промыто подкисленной водой и эфиром, высушено в эксикаторе и проанализировано на платину.

Найдено %: Pt 59,90  
 $[\text{Cl}_2\text{PtCH}_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2]$ . Вычислено %: Pt 60,38. Мол. вес 323,2

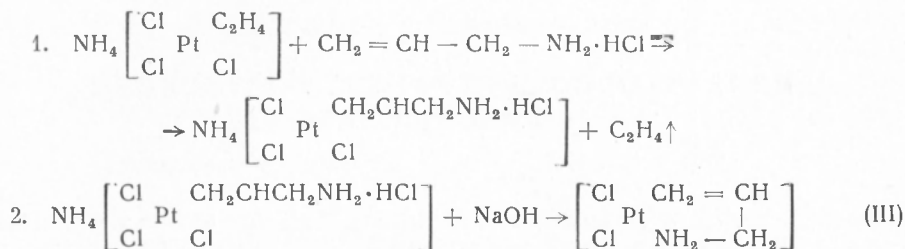
При кипячении вещества в воде образуется металлическая платина. Для подтверждения нашего предположения о характере реакций, приводящих к образованию циклического соединения



мы исследовали взаимодействие соли Цейзе с аллиламином.

Прибавление солянокислого аллиламина к подкисленному водному раствору аммонийной соли Цейзе вызвало выделение газа (этилена) и выпадение небольшого количества светлого осадка, который был отфильтрован. Выделение этилена при действии аллиламина на соль Цейзе указывает на то, что присоединение произошло по месту двойной связи (2).

После нейтрализации раствора щелочью до слабо кислой реакции выпал обильный осадок, т. е. опять произошло замыкание цикла согласно уравнениям 1 и 2:



По внешнему виду, составу и свойствам полученное вещество идентично с веществом (III).

Найдено %; Pt 60,65; 59,98; Cl 21,70  
 Вычислено %; Pt 60,38; Cl 21,94

Исследование продолжается.

При взаимодействии аллиламина с раствором соли Косса в кислой среде с последующей нейтрализацией раствора щелочью получено желтое мелкокристаллическое вещество, в котором найдено (в %): Pt 60,39; 60,58; Cl 21,36.

Авторы выражают благодарность чл.-корр. АН СССР К. А. Кочешкову за любезное содействие в получении аллиламина.

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

Поступило  
 2 I 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Гельман, Уч. зап. ЛГУ, сер. хим. наук, в. 2, № 11, 26, 30, 35 (1936).  
<sup>2</sup> А. Гельман, Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами, М.—Л., 1945, стр. 76. <sup>3</sup> А. М. Рубинштейн и Г. В. Дербисер, ДАН, 74, № 2 (1950).