

ХИМИЯ

А. Д. ГЕЛЬМАН и Л. Н. ЭССЕН

О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ С АЛЛИЛАМИНОМ

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

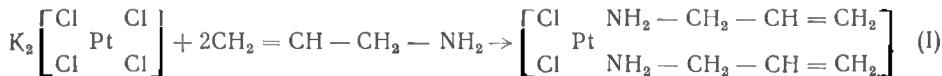
Целью настоящей работы, начатой еще в конце 1947 г., является исследование возможности присоединения аллиламина к платине по месту аминной группы и по месту двойной связи, а самое главное, нахождение условий замыкания пятичленного цикла молекулой аллиламина с платиной.

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 хлороплатината 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 хлороплатината калия с аллиламином образуется диамин типа Пейроне, устойчивый при длительном нагревании с водой:

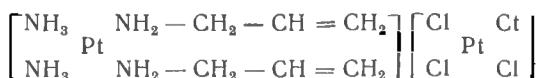


При анализе полученного вещества на платину:

Найдено %: Pt 51,53; 51,66; 51,80; 51,82
[PtCl₂(NH₂CH₂CHCH₂)₂]. 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 K₂PtCl₄ осадок состава



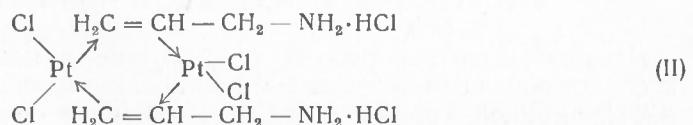
грязно-зеленого цвета.

* В статье А. М. Рубинштейна и Г. В. Дербишер (3) 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 $[Cl_2Pt(CH_2CHCH_2NH_2 \cdot HCl)_2]$, которому по аналогии с этиленовыми и фенилэтиленовыми соединениями можно приспособить такую структуру

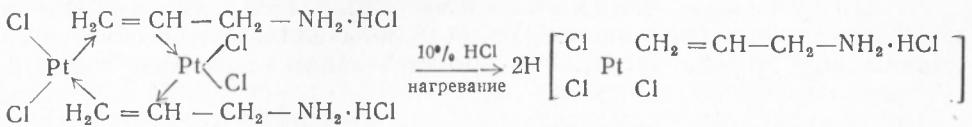


Полученный димер представляет собой блестящие золотисто-желтые кристаллы. Анализы сухого вещества на платину и хлор дали цифры, отвечающие данному составу.

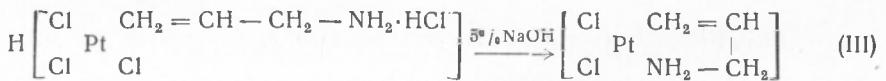
Найдено %: Pt 54,10, 54,30; Cl 29,80, 29,53
 Вычислено %: Pt 54,28; Cl 29,61 Мол. вес 719,4

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
 Вычислено %: Pt 60,38. Мол. вес 323,2

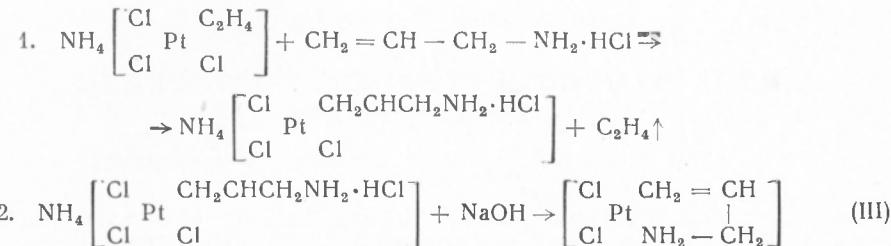
При кипячении вещества в воде образуется металлическая платина. Для подтверждения нашего предположения о характере реакций, приводящих к образованию циклического соединения



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

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