Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 3

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. А. ГРИНБЕРГ и Х. И. ГИЛЬДЕНГЕРШЕЛЬ

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ НОВОГО СИНТЕЗА ГЕКСАММИНОВ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

Сравнительно недавно авторами был описан (1) новый способ синтеза гексамминов четырехвалентной платины, основанный на действии аммиака и сернокислого аммония на соединения типа $[Ptl_4Cl]Cl_2$ и $[Ptm_4Cl_2]Cl_2$, где l и m — соответственно, молекулы этиламина или метиламина. В указанной работе уравнение соответствующего превращения было написано в виде:

$$[Ptl_4Cl_2]Cl_2 + 6NH_3 + 2(NH_4)_2SO_4 \rightarrow [Pt(NH_3)_6](SO_4)_2 + 4NH_4Cl + 4l.$$

Однако детальный механизм этого весьма своеобразного превращения оставался совершенно невыясненным. При этом особенно странным представлялось то обстоятельство, что имело место замещение всех молекул амина на молекулы аммиака, т. е. процесс, совершенно нехарактерный для производных четырехвалентной платины.

С другой стороны, поражало то, что проведенное в тех же условиях действие аммиака и $(NH_4)_2SO_4$ на $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ не приводило к образованию гексаммина. При этом получался сульфат гидроксопентаммина.

В процессе обсуждения полученных нами данных И. И. Черняевым было высказано предположение, что, может быть, имеет место омыление внутрисферно связанных молекул алифатического амина. Такое допущение сделало бы понятным столь легко идущую замену молекул амина на молекулы аммиака.

Однако сам факт омыления еще не объясняет, почему при этом оба внутрисферных атома хлора также легко замещаются на молекулы аммиака в противоположность поведению атомов хлора в хлориде Гро $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$.

В данной работе мы проверили предположение И. И. Черняева и, действительно, оказались в состоянии показать, что внутрикомплексно-связанные молекулы этиламина в соединении $[Ptl_4Cl_2]Cl_2$ омыляются до аммиака, остающегося в связи с платиной, и этилового спирта, остающегося в растворе. Омыление было констатировано именно в условиях описанного нами синтеза. Этиловый спирт был при этом идентифицирован в виде иодоформа. Контрольный опыт с соответствующим количеством свободного этиламина, нагревавшегося с аммиаком и сернокислым аммиаком в условиях синтеза гексаммина, дал отрицательную иодоформенную пробу.

Таким образом, мы смогли показать прямым опытом, что омыляется только внутрисферно-связанный этиламин, а не этиламин, предварительно отщепленный от комплекса в результате реакции замещения.

С другой стороны, мы пока не располагаем данными, которые служили бы доказательством того, что весь внутрисферно-связанный этиламин подвергается омылению.

Обнаруженный факт внутрисферного омыления этиламина представляет значительный интерес. Недавно по инициативе одного из нас А. Д.

Троицкая и Т. Б. Ицкович изучили омыление алкилфосфатов, координированных при атоме двухвалентной платины. Было показано, что внутрисферное омыление идет во много раз быстрее, нежели омыление свободного эфира в водном растворе при тех же условиях.

Свободные жирные амины омыляются лишь в очень жестких условиях. Обнаруженное нами облегчение этого процесса в случае, если молекулы этиламина координированы при атоме четырехвалентной платины, показывает, что этот последний оказывает лабилизующее действие не только на протоны молекул типа RH, но и на алкильные радикалы, заменяющие H.

Создается впечатление, что наряду с процессами типа

$$Me^{-}RH \rightleftarrows Me^{-}R^{+} + H^{+}$$

возможны такие процессы

$$Me^{-}{}^{-}RA \rightleftarrows Me^{-}R + A,$$

где A — алкильный радикал.

В разбираемом нами конкретном случае соединения $[PtI_4Cl_2]Cl_2$ в щелочной среде осуществляется как процесс типа

$$[PtI_4Cl_2]^{++} \rightleftarrows [Pt(NH_2C_2H_5)_3NHC_2H_5Cl_2]^{+} + H^{+}$$

и, соответственно,

$$[Pt(NH_2C_2H_5)_3NHC_2H_5Cl_2]^{+} \rightleftarrows [Pt(NH_2C_2H_5)_2(NHC_2H_5)_2Cl_2]^{0} + H^{+},$$

так и процессы типа

$$[Pt(NH_2C_2H_5)_4Cl_2]^{++} \rightleftarrows [Pt(NH_2C_2H_5)_3NH_2Cl_2]^{+} + C_2H_5^{+}$$

и

$$[Pt(NH_2C_2H_5)_3NH_2Cl_2]^{+} \rightleftarrows [Pt(NH_2C_2H_5)_2(NH_2)_2Cl_2]^{0} + C_2H_5^{+}.$$

Образующиеся амидооснования взаимодействуют с водой по схеме типа

$$[Pt(NH_2C_2H_5)_3NH_2Cl_2]^{+} + C_2H_5^{+} + H_2O \rightarrow [Pt(NH_2C_2H_5)_3NH_3Cl_2]^{++} + C_2H_5OH.$$

Можно полагать, что «имидореакция» (отщепление протона) идет легче, чем отщепление этильного радикала. Однако в водном растворе реакция отщепления протона является обратимой, в то время как реакция отщепления этила таковой не является.

Тем не менее принципиально мыслима реакция «внутрисферной этерификации», т. е. (в данном частном случае) синтеза этиламина за счет этилирования амидопроизводных четырехвалентной платины в правильно выбранных условиях. Соответствующие опыты проводятся в нашей лаборатории.

Экспериментальная часть

1. К 0,65 г $[PtI_4Cl_2](HSO_4)_2$, помещенного в круглодонную колбочку, приливался раствор 3 г $(NH_4)_2SO_4$ в 10 мл воды и 10 мл концентрированного раствора аммиака. Колбочка закрывалась пробкой, снабженной обратным холодильником, который должен был предотвращать улетучивание спирта, образующегося в системе. Содержимое колбочки нагревалось на голом огне в течение 20—25 мин., в результате чего образовывался белый осадок гексамминохлоросульфата.

После охлаждения и фильтрования от осадка прозрачный раствор испытывался на содержание спирта. Для этого 3—4 мл жидкости ($\sim 1/2$ раствора) с прибавленными к ней 5—6 каплями 10% раствора KOH нагревались на водяной бане до 60—70°, затем добавлялся раствор J_2 в KJ до образования неисчезающей окраски и KOH до обесцвечивания иода.

Полученный раствор сильно охлаждался холодной водой. При этом очень быстро возникал желтый кристаллический осадок CHJ_3 с характерным для него запахом. Образование иодоформа, являющегося доказательством наличия спирта в системе, было констатировано много раз из различных полученных вышеуказанным путем растворов.

Остается повторить, что холостой опыт в присутствии эквивалентного количества этиламина без $[PtI_4Cl_2](HSO_4)_2$, проведенный в аналогичных условиях, дал отрицательный результат.

2. Для большей убедительности было решено определить температуру плавления образующегося желтого кристаллического вещества (предполагаемого иодоформа). Опыт проводился с 1,2 г $[PtI_4Cl_2](HSO_4)_2$ в условиях, описанных выше. На последней стадии раствор с осадком CHJ_3 был подвергнут энергичному встряхиванию с большим избытком серного эфира.

Раствор иодоформа в эфире, отделенный от воды при помощи делительной воронки, был оставлен в фарфоровой чашке для свободного испарения эфира, а оставшиеся в чашке кристаллы желтого цвета были собраны в капилляр для определения температуры плавления. Она оказалась равной 117°, по литературным данным она равна 119°.

Таким образом, можно считать доказанным, что в указанных условиях имеет место превращение этиламина в этиловый спирт по схеме:

$$C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH + NH_3,$$

в результате чего во внутренней сфере атома платины остается молекула аммиака.

Вопрос о том, почему образуется ион $[Pt(NH_3)_6]^{+4}$, не может этим считаться окончательно решенным, и изучение механизма этой реакции будет продолжаться.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
15 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель, ЖПХ, **12**, 10, 1053 (1949).