

О комплексных соединениях двувалентной платины с органическими дисульфидами и полисульфидами.

Л. А. Чугаев и С. И. Ильин.

Статья VI¹.

Один из нас совместно с рядом сотрудников показал, что двувалентная платина способна давать комплексные соединения не только с моносульфидами R_2S , образуя обычно две изомерные модификации, но и с дисульфидами общего состава $R-S-(CH_2)_n-S-R$, причем появляются две формулы: мономерная — желтого цвета, растворимая, притом в одной изомерной модификации, общей формулы $[PtS''Cl_2]$, и димерная — розового или красного цвета, нерастворимая, общего строения $[Pt2S'']PtCl_4$, аналогичная по строению так называемой γ соли Энебуске $[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_4$ или зеленой соли Магнуса $[Pt.4NH_3]PtCl_4$. Образующиеся при этом кольчатые соединения бывают различной степени устойчивости, которая находится в связи с числом членов кольца, зависящим от числа метиленовых групп дисульфида (n у нас обычно $n = 1$ до 3). Продолжая эти исследования в различных направлениях, мы обратились к дисульфидам с более сложным углеродным скелетом, потом к полисульфидам, содержащим в своей частице более двух атомов серы, и наконец к дисульфидам непредельным. Для нас было интересно проследить появление двух форм, упомянутых выше, и для этих рядов сульфидов, и изучить свойства комплексных соединений, содержащих в своей молекуле непредельные органические радикалы. Наши ожидания в этом направлении оправдались, как видно будет из дальнейшего.

1. Соединения диэтил-дитио— β -диметил-триметиленгликолевого эфира



Для получения этого соединения был взят дисульфид, полученный нами из соответствующего дибромид пентогликоля,

¹) Исследование это было произведено в 1912 — 1913 учебном году; оно является незаконченным и не нашло дальнейшего развития вероятно вследствие наступившей европейской войны. Статья составлена мною по черновым записям С. И. Ильина, найденным мною среди бумаг покойного.

в количестве 0,5 гр. на 1 гр. хлороплатинита калия в водной среде. После трехчасового взбалтывания окрашенный раствор совершенно обесцветился и запах дисульфида совершенно исчез; образовался плотный осадок розового цвета. Осадок был тщательно промыт водой, спиртом и эфиром и высушен; по внешнему виду представляет из себя розовый порошок, не обнаруживающий под микроскопом сколько-нибудь заметным образом кристаллического состояния.

Анализ осадка дал следующие результаты:

0,1121 гр. вещества дали 0,0479 гр. Pt.
0,1245 " " " 0,0584 " "

Для формулы $C(CH_3CH_2SC_2H_5)_2PtCl_2$.

Вычислено Pt 42,62%
Найдено Pt 42,72% и 42,89%.

Розовое соединение реагирует с солью I основания Рейзе при нагревании, образуя зеленую соль Магнуса. Оно нерастворимо в обычных растворителях. При нагревании этого соединения в сухом виде, оно при 114—116° претерпевает обычную для этого класса соединений перегруппировку, переходя в желтую модификацию. Последняя получается также при нагревании розового соединения с водой до 70—80°.

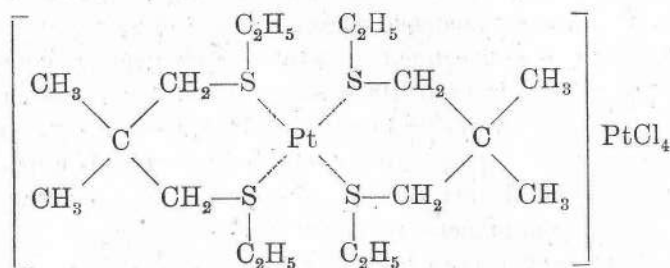
Желтая модификация плавится при 218—219°, а при 220° и выше начинает буреть и разлагаться; не реагирует с солью I основания Рейзе. Растворяется в спирту. Перекристаллизованное из горячего спирта, желтое соединение было подвергнуто анализу:

0,1322 гр. вещества дали 0,0561 гр. Pt.

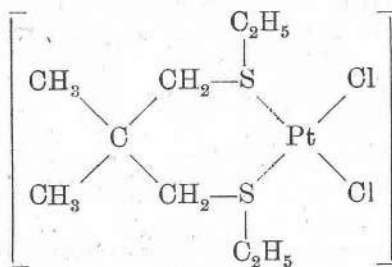
Для формулы $C(CH_3CH_2SC_2H_5)_2PtCl_2$.

Вычислено Pt 42,62%
Найдено Pt 42,41%.

Следовательно и здесь мы имеем две формы: одну мономерную—желтого цвета, и другую димерную—розового цвета, не смотря на сложность частицы. Строение их выражается следующими структурными формулами:

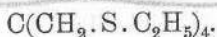


димер.



мономер.

2. Соединения этил-тио-эфира пентаэритрита



Взаимодействие между тетрасульфидом $\text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_4$ и хлороплатинитом калия нами прослежено в двух направлениях, при различных температурных условиях, на холоду т. е. при обыкновенной комнатной температуре (А) и при нагревании (Б), причем результаты получились совершенно различные.

А. При обыкновенной температуре. Исходя из предположения, что к тетрасульфидам могут вообще присоединиться либо одна либо две молекулы хлороплатинита калия, мы провели реакцию взаимодействия в данном случае в трех направлениях, при различных относительных количествах тетрасульфида и хлороплатинита:

I. 0,4 гр. тетрасульфида на 1 гр. K_2PtCl_4 т. е. 1 мол. S^{IV} на 2 м. PtCl_2	
II. 0,4 гр. " " 0,5 гр. " т. е. 1 " S^{IV} на 1 м. "	
III. 0,8 гр. " " 0,5 гр. " т. е. 2 " S^{IV} на 1 м. "	

Во всех трех случаях, при встряхивании без нагревания, в начале образуется беловато-серый, хлопьевидный осадок,

обычно через 15—20 мин. принимающий желтую окраску и через $1\frac{1}{2}$ —2 ч. переходящий в крупинки желтого цвета; далее осадок постепенно собирается в твердые комки, прилипающие к стенкам сосуда. Лучшее всего реакция протекает в условиях I случая, т. е. когда на 2 мол. K_2PtCl_4 приходится 1 мол. S''' , в том смысле, что получается наиболее чистый продукт, ближе всего подходящий по содержанию платины к определенному соединению из 1 мол. S''' и 1 мол. $PtCl_2$. Опыты II и III указывают, что чем большее количество тетрасульфида присутствует при реакции, тем больше становится содержание платины в получающемся соединении, т. е. реакция начинает видимо направляться в сторону образования соединения из 1 мол. S''' и 2 мол. $PtCl_2$.

I случай (1 мол. S''' на 2 мол. K_2PtCl_4). После 3 часового встряхивания 4% водного раствора K_2PtCl_4 с тетрасульфидом, когда раствор принял розовую окраску (первоначально вишневого цвета) и дальше не обесцвечивался, был получен плотный осадок, быстро сажающийся на дно сосуда; запах сульфида совершенно исчез. При дальнейшем встряхивании в течение последующих 2—3 часов осадок собирался в комки, но розовая окраска раствора несколько не изменялась. Полученный осадок был тщательно промыт водой, спиртом и эфиром и высушен. В таком виде он представляет собой мелкий порошок, бледно-желтого цвета, повидимому аморфный. Выход около 60%.

Анализ дал следующий результат:

0,1284 гр. вещества дали 0,0445 гр. Pt.

0,1233 " " " 0,0426 " "

Для формулы $C(CH_2.S.C_2H_5)_4PtCl_2$.

Вычислено Pt 33,75%

Найдено Pt 34,66% и 34,55%

II случай (1 м. S''' на 1 м. K_2PtCl_4). После 3 часового встряхивания раствор принял слабо розовую окраску, не изменявшуюся при дальнейшем встряхивании в течение следующих 3 час.; запах сульфида был еле заметен. Полученный осадок промыт водой, спиртом, эфиром и высушен; окраска его такая же как в предыдущем случае. Выход 70%.

Анализ дал:

0,1450 гр. вещества дали 0,0504 гр. Pt.

Для формулы $C(CH_2.S.C_2H_5)_4PtCl_2$.

Вычислено Pt 33,75%

Найдено Pt 34,75%.

III случай (2 м. S''' на 1 м. K_2PtCl_4). После 8 час. встряхивания окраска осталась слабо розовой; запах сульфида явственный. Тщательно промытый обычным образом и высушенный, осадок обладал более яркой желтой окраской, чем осадки первых двух случаев. Выход 70%.

Анализ дал следующее:

0,1346 гр. вещества дали 0,0473 гр. Pt.

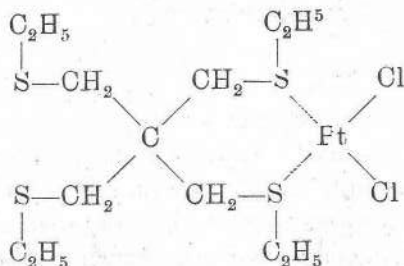
Найдено Pt 35,14%.

Содержание платины стало еще больше по сравнению с I и II случаем, на 1,4% против теории.

Все эти опыты показывают, что при соотношении 2 м. $PtCl_2$ на 1 м. S''' получается вещество, подходящее к эмпирической формуле $C(CH_2SC_2H_5)_4PtCl_2$ с очень малой примесью другого соединения; чем больше становится избыток сульфида, тем больше становится количество примеси, так что начинает изменяться окраска осадков. Так как вещества эти ни в чем нерастворимы, то не удалось их перекристаллизовать и очистить. При нагревании до 190° вещество начинает темнеть и при 235° бурет, чернеет и разлагается без предварительного плавления.

С хлоридом первого основания Рейзе это вещество несколько не реагирует.

На основании всего выше сказанного мы можем предположительно приписать этому веществу следующую наиболее вероятную структурную формулу



Б. При нагревании. Для реакции было взято 0,8 гр. тетрасульфида и 2 гр. K_2PtCl_4 в отношении 1 м S''' на 2 м. $PtCl_2$. Смесь их нагревалась на водяной бане в течение 2 час., после чего раствор стал почти бесцветным. В результате получен желтый осадок, который был тщательно отмыт от KCl и сульфида.

При обработке осадка хлороформом оказалось, что он состоит из двух различных веществ: одно — растворимое в хлороформе, чистого ярко-желтого цвета, и другое — нерастворимое в хлороформе, бледно-желтого цвета.

Свойства бледно-желтого нерастворимого вещества совпадают с таковыми тех осадков, которые получены в предыдущем опыте на холоду во всех трех случаях. С солью I основания Рейзе не реагирует.

Анализ дал следующее:

0,1560 гр. вещества дали 0,0544 гр. Pt.

Для $C(CH_2.S.C_2H_5)_4PtCl_2$

Вычислено Pt 33,75%

Найдено Pt 34,12%.

Следовательно второе, нерастворимое вещество соответствует соединению из 1 м. тетрасульфида и 1 м. $PtCl_2$.

Ярко-желтое, растворимое вещество, получается в гораздо большем количестве, чем нерастворимое; хорошо растворяется в хлороформе, из которого легко перекристаллизовывается. В чистом состоянии оно представляет собою мелкий порошок ярко-желтого цвета, под микроскопом — комки, крупинки и неясные образования, напоминающие обломки кристаллов.

Анализ дал следующие результаты:

0,1453 гр. вещества дали 0,0665 гр. Pt.

0,1220 " " " 0,0567 " "

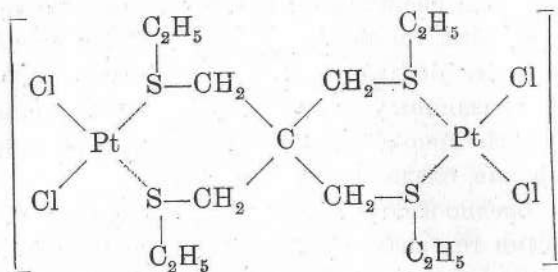
Для формулы $C(CH_2SC_2H_5)_42PtCl_2$.

Вычислено Pt 46,26% -

Найдено Pt 46,11% и 46,01%.

Анализ показывает, что растворимое вещество представляет собою соединение из 1 м. тетрасульфида и 2 м. $PtCl_2$. Плавится под водой при кипячении, следовательно температура плавления ниже 100° , хотя она еще специально не была определена.

С солью I основания Рейзе оно не реагирует. Все это указывает, что мы имеем здесь дело с растворимой желтой мономерной формой следующего строения:



Розовой димерной модификации при этих условиях не удалось получить.

Таким образом сложность частицы тетрасульфида сказывается во первых в том, что взаимодействие с K_2PtCl_4 при обыкновенной температуре и даже при нагревании требует для своего окончания от 2 до 3 ч. времени, и во вторых, что реакция при обыкновенной температуре останавливается на полпути, причем 2 атома S присоединяют 1 мол. PtCl_2 , а другие 2 атома S присоединяют вторую мол. PtCl_2 при нагревании до 80° , причем и здесь реакция идет не до конца. Вероятно для каждой определенной температуры существует определенное равновесие, зависящее еще от относительных количеств тетрасульфида и хлороплатинита. При низких температурах и при избытке хлороплатинита образуется преимущественно соединение $[\text{S}^{\text{IV}}\text{PtCl}_2]$, а при высокой температуре (до 100°) при избытке тетрасульфида — преимущественно $[\text{S}^{\text{IV}}2\text{PtCl}_2]$. Может быть димерная форма получится при температурах выше 100° и при большом избытке тетрасульфида.

3. Соединения ацетиленгликоль-этил-тио-эфира



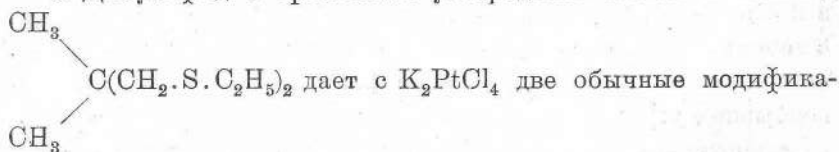
При взбалтывании соответствующих молекулярных количеств неопределенного дисульфида $\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$ и хлороплатинита калия в обычных условиях, очень быстро (в течение 5 мин.) образуется сперва розовый осадок, который в дальнейшем легко переходит в желтую модификацию. Чтобы получить чистый розовый димер, необходимо быстро отфильт-

ровать образовавшийся розовый осадок, иначе получается все большая и большая примесь желтого мономера. Розовый осадок реагирует с солью I основания Рейзе, с образованием зеленой соли Магнуса, и следовательно представляет собою димер $[\text{Pt} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5] \text{PtCl}_4$; желтое вещество не реагирует с солью I основания Рейзе и по условиям образования представляет собою мономерную форму $[\text{PtC}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}_2]$. Эти модификации и их соотношения друг к другу подробнее не изучены¹.

Этот опыт является чрезвычайно интересным и показательным в том отношении, что указывает на сильно развитую способность непредельных дисульфидов к образованию комплексов; действительно при $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ реакция заканчивается в течение 1 ч., а у аналогичного непредельного дисульфида — в течение нескольких минут. Подвижность атомов серы и склонность к внутримолекулярным перегруппировкам у непредельных дисульфидов выражена тоже гораздо ярче; так при $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ желтый мономер образуется из розового димера при кипячении с водой, а при аналогичном непредельном $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, переход совершается в тех же условиях, без всякого нагревания, на холоду и при том несравненно быстрее.

В заключение приведем те общие выводы, к которым мы пришли в настоящем исследовании:

1. Дисульфид с третичным углеродным атомом в частице



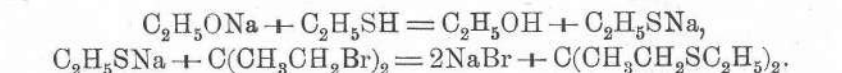
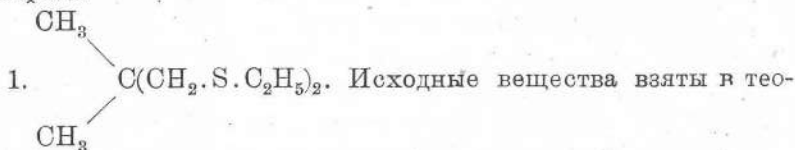
2. Тетрасульфид $\text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_4$ реагирует с K_2PtCl_4 различным образом, в зависимости от температуры и от относительных количеств взаимодействующих компонентов. При низкой температуре и избытке K_2PtCl_4 образуется преимущественно соединение, наполовину насыщенное в координацион-

¹ На этом записи обрываются и к сожалению не найдено никаких аналитических данных.

ном смысле, состава $[S'''PtCl_2]$; при нагревании и избытке сульфида преимущественно мономерная, насыщенная форма $[S'''2PtCl_2]$. Реакция протекает очень медленно вследствие сложности частицы сульфида.

3. Непредельный дисульфид $C_2H_5-S-CH=CH-S-C_2H_5$ с K_2PtCl_4 образует обе обычные модификации; реакция протекает чрезвычайно быстро и внутримолекулярная перегруппировка происходит очень легко в сравнении с аналогичным предельным дисульфидом, что является характерным следствием присутствия этиленной связи в частице дисульфида.

Заканчивая статью, считаем не лишним дать вкратце сведения о получении и свойствах упомянутых выше ди- и тетра-сульфида.



На 10 гр. дибромид пентагликоля—1,5 гр. Na; 5,5 гр. C_2H_5SH и 50 куб. см. абсолютного спирта. Все это помещалось в 2 запаянных трубках и нагревалось в печи сперва при 100° в течение 1 ч., потом при 150° —в течение 2 ч. При вскрытии не наблюдалось заметного давления. По прибавлении воды всплывшее желтое масло извлекалось эфиром и сушилось над плавленым поташем. По удалении эфира и двукратной перегонке получено 4 гр. бесцветной фракции $175-176^\circ$ при 35 мм. Выход 44% .

Анализ на S по Кариусу дал следующее:

0,1816 гр. вещества дали 0,4389 гр. $BaSO_4$ или 0,0603 гр. S.
0,1918 " " " 0,4778 " $BaSO_4$ " 0,0656 " S.

Для формулы $C(CH_3CH_2.S.C_2H_5)_2$.

Вычислено S $33,35\%$

Найдено S $33,30\%$ и $33,02\%$.

Определение удельного веса при $16,5^\circ$:

$$d_{16,5} = 0,94111.$$

Параллельно дисульфид получен в колбе с обратным холодильником, при нагревании на водяной бане в течение 3 час. Получен тот же дисульфид, т. к. 140—142° при 25 мм. Выход около 50%. Был немного более загрязнен и требовал трехкратной перегонки для своей очистки.

2. Тетрасульфид $C(CH_2.S.C_2H_5)_4$. Исходные вещества брались по расчету согласно аналогичным уравнениям, что и в предыдущем случае, и нагревались в трубках: в течение 1 час. — до 100°, 2 час. — до 150°. Получена фракция 216—218° при 14 мм. Выход 40%. Жидкость бледножелтого цвета (даже после трехкратной перегонки).

Анализ на S по Кариусу:

0,1581 гр. вещества дали	0,4736 гр. $BaSO_4$	или	0,0651 гр. S
0,1749 " " "	0,5213 " $BaSO_4$	"	0,0716 " S

Для формулы $C(CH_2.S.C_2H_5)_4$.

Вычислено S 41,04%

Найдено S 41,19% и 40,94%.

Полученный параллельно в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане, тетрасульфид был тоже немного загрязнен (желто-красного цвета). После 4-х кратной перегонки получена бледно-желтая жидкость, т. к. 190—192° при 5 мм. Выход 30%. Удельный вес за недостатком материала не определен. Необходимый тетрабромид пентаэритрита получен согласно статье в J. pr. Ch. 54. 98 (1896).

О комплексных соединениях органических сульфидов с четырехвалентной платиной.

Л. Чугаев и И. Беневоленский.

Статья VI¹⁾.

Бломстранд и его ученики, впервые изучившие подробно комплексные соединения платины с органическими тиоэфирами, описывают два ряда соединений: $PtX_2 \cdot 2R_2S$ и $PtX_4 \cdot 2R_2S$.

1) Статья эта мною переведена с немецкой Z. f. an. Chem. 82 (1913) 420 и отчасти дополнена по записям И. Беневоленского и по записям Д. Френкель.