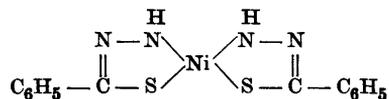
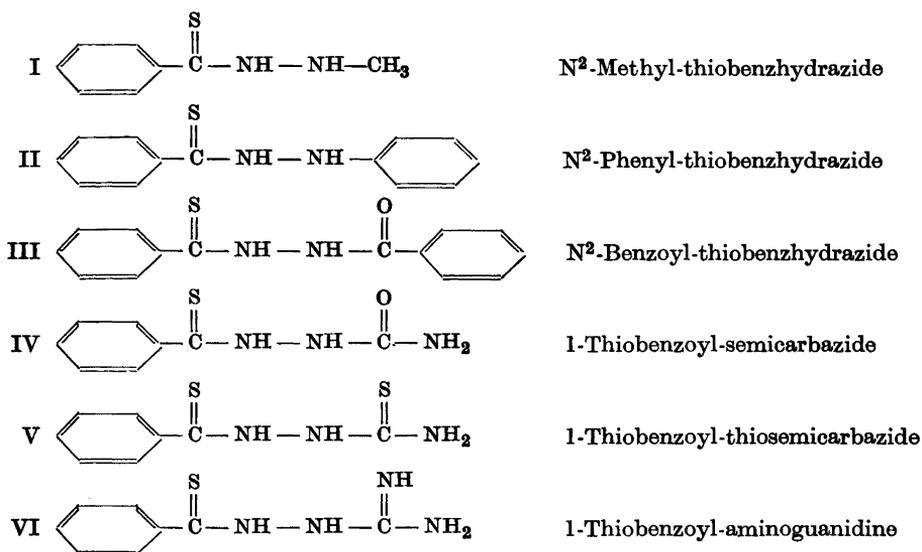




L'analyse du composé bleu correspond a celle du composé non oxydé moins deux atomes d'hydrogene. On peut donc représenter le complexe par une formule avec le nickel tetravalent:



Dans le même sens, nous avons également étudié la formation des complexes des dérivés de la thiobenzhydrazide, obtenus en substituant un des atomes du groupe  $\text{NH}_2$ , ces composés n'étant point encore décrit dans la littérature:



Les substituants ne sont point liés au même atome d'azote, car les composés ne donnent point de condensation avec la benzaldehyde. Leur préparation résulte de l'action de l'acide thiobenzoylthioglycolique sur l'hydrazine substituée en milieu alcalin ( $\text{pH} = 9$ ). Cette réaction ayant lieu à  $0^\circ$  et en présence d'un excès d'hydrazine pour éviter toute décomposition. Après plusieurs heures l'acidification donne un précipité qui, soit lavé à l'éther ou au benzène, soit recristallisé, lorsque la stabilité l'autorise, conduit à des cristaux jaunes, bien solubles en milieu ammoniacal, peu solubles dans l'eau à froid. En milieu ammoniacal les composés peuvent être chauffés sans décomposition. En milieu acide ou isolés ils se transforment, mais nous n'avons pas encore réussi à identifier les composés formés.

Par l'addition d'un sel de nickel à une solution alcoolique de ces composés la solution se colore en brun. Avec l'exclusion du composé III, qui se décompose, les composés forment des complexes internes, insolubles, analogues à ceux obtenus avec la thiobenzhydrazide. Les composés II, IV et V forment seulement des complexes internes pareillement aux thiosemicarbazides substituées avec des radicaux aromatiques en position 1<sup>1</sup>. Les composés I et VI au contraire forment aussi des sels complexes.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

La *thiobenzhydrazide* fut préparée selon les indications de Holmberg<sup>3</sup>.

*N<sup>2</sup>-Méthyl-thiobenzhydrazide* (I). 2,12 g de carboxyméthyl dithiobenzoate<sup>4</sup> (acide thiobenzoyl thioglycolique) sont dissous dans 10 cm<sup>3</sup> de NaOH, 1-N, refroidit à 0° et additionnés d'une solution de 1,4 g de sulfate de méthylhydrazine dans 20 cm<sup>3</sup> de NaOH, 1-N, également refroidis. Une huile se sépare qui cristallise par refroidissement. Recristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole (1 : 1), le composé donne des cristaux jaunâtres, fondant à 88°, bien solubles dans l'éther et dans l'alcool, moins solubles dans le benzène, peu solubles dans l'éther de pétrole.

C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S (166,2)	calc.	C 57,83	H 6,06	N 16,86
	trouvé	» 56,98	» 6,46	» 17,04

*N<sup>2</sup>-Phenyl-thiobenzhydrazide* (II). 2,12 g de l'acide thiobenzoylthioglycolique sont dissous dans 10 cm<sup>3</sup> NaOH 1-N et additionnés de 1,25 g de phénylhydrazine. Une huile se sépare qui, après deux jours à 0° cristallise. Par recristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole (1 : 1) on obtient l'hydrazide sous forme de microcristaux jaune paille, fondant à 87°. Rendement 2,1 g (92 %). Le composé est bien soluble dans l'éther et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther de pétrole.

C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S (228,3)	calc.	C 68,40	H 5,29	N 12,28
	trouvé	» 68,50	» 5,18	» 12,39

*N<sup>2</sup>-Benzoyl-thiobenzhydrazide* (III). On mélange une solution de 2,12 g de l'acide thiobenzoylthioglycolique dans 15 cm<sup>3</sup> de NaOH 1-N avec une solution de 2,00 g de benzhydrazide dans 35 cm<sup>3</sup> de NaOH 1-N et laisse le mélange dans la glacière pendant 14 heures. Le précipité est essoré, lavé à l'éther et séché dans le vide. Le composé se présente sous forme d'une poudre microcristalline jaune, légèrement soluble dans l'éther, bien soluble dans le benzène. Par chauffage progressif le composé jaune perd sa coloration aux environs de 100° et commence de suinter vers 135° sans point de fusion définitif. De même à la température ordinaire, il y a une décomposition progressive.

C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> ON <sub>2</sub> S (256,3)	calc.	N 10,93	S 12,52
	trouvé	» 10,64	» 12,84

*1-Thiobenzoyl-semicarbazide* (IV). 2,12 g de l'acide thiobenzoylthioglycolique sont dissous dans 15 cm<sup>3</sup> de NaOH 1-N, puis refroidis à 0°. On ajoute en une seule fois une

solution de 2,24 g de chlorhydrate de semicarbazide dans 20 cm<sup>3</sup> de NaOH 1-N, refroidit à 0°, et abandonne 12<sup>h</sup> à 0°. La coloration primitivement rouge est devenue jaune, et la solution doit être encore limpide. On ajoute SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 2-N, et il précipite un composé jaune pâle, qui est essoré et trituré avec du benzène à 40°. Rendement 1,75 g (90 %). Par recristallisation d'un mélange d'alcool et d'eau (1 : 1) on obtient le composé sous forme de belles aiguilles d'un jaune vif, fondant à 155° en suintant quelques degrés auparavant.

C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> ON <sub>3</sub> S (195,2)	calc.	C 49,23	H 4,65	N 21,53	S 16,43
	trouvé	» 50,51	» 4,59	» 21,63	» 16,52

*1-Thiobenzoyl-thiosemicarbazide* (V). Préparé de la même manière que la thiobenzoyl-semicarbazide (IV) en employant une solution de 1,4 g de thiosemicarbazide dans 30 cm<sup>3</sup> de NaOH N/3. En acidifiant la solution, un composé jaune citron ou jaune orange précipite. On essore, met en suspension dans le benzène, chauffe environ jusqu'à 40°, et essore une poudre microcristalline jaune citron. Le composé est très soluble dans le benzène, un peu plus soluble dans l'éther, et bien soluble dans l'alcool et l'acétone; il se décompose à chaud dans l'eau. Par chauffage progressif il commence à marquer une transformation aux environs de 120—23°, la couleur jaune citron des cristaux disparaissant, pendant que ceux-ci devenus presque liquides se transforment lentement en plaquettes incolores qui commencent à fondre vers 219°.

C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (211,3)	calc.	N 19,90	S 30,36
	trouvé	» 20,00	» 30,11

*Thiobenzoylaminoguanidine* (VI). Préparé de la même manière que les composés précédents, en employant une solution de 1,5 g de sulfate d'aminoguanidine dans 20 cm<sup>3</sup> NaOH 1-N. Rendement 1,6 g d'un composé jaune pâle (82 %). Par recristallisation dans 30 cm<sup>3</sup> d'eau, on obtient de belles aiguilles jaunâtres. Le composé est très soluble dans l'alcool, insoluble dans le benzène, l'éther, l'éther de pétrole, le tétrachlorure de carbone etc., et soluble dans l'eau à chaud. P. f. 146—47°.

C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> S (194,2)	calc.	C 49,48	H 5,15	N 28,81
	trouvé	» 49,57	» 5,00	» 28,85

*Complexes de nickel*. En mélangeant une solution de 0,320 g de thiobenzhydrazide dans 5 cm<sup>3</sup> d'alcool, avec une solution de 0,290 g de nitrate de nickel (hexahydrate) dans 5 cm<sup>3</sup> d'alcool acidifié par quelques gouttes d'acide nitrique 4-N, il se dépose au cours de quelques heures des cristaux brun clair. Le chlorure est préparé de la même manière, le sulfate en employant une solution aqueuse de sulfate de nickel acidifié par l'acide sulfurique. Rendements presque quantitatifs. Le chlorure et le nitrate sont solubles dans l'eau, mais très peu solubles dans l'alcool dilué; le sulfate est presque insoluble aussi dans l'eau.

	N %		couleur
	calc.	trouvé	
[Ni(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	17,26	17,16	brun clair
[Ni(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	12,93	13,03	vert moutarde
[Ni(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> ]SO <sub>4</sub>	12,21	12,14	brun clair

Quand on mélange une solution alcoolique de thiobenzhydrazide avec une solution alcoolique de la quantité théorique de chlorure de nickel et fait alcalin avec l'ammoniaque, on obtient immédiatement un précipité beige clair qui s'oxyde rapidement en devenant verdâtre. On essore rapidement dans un atmosphère d'azote.

$\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{S})_2$	calc.	N	15,50
	trouvé	»	15,64

Si, avant d'essorer, on ajoute de l'eau oxygénée le composé devient bleu foncé. On essore, lave avec l'eau et sèche sous  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Le composé semble être dérivé du composé précédent par départ de deux atomes d'hydrogène.

$\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S})_2$	calc.	C	46,53	H	3,33	N	15,52
	trouvé	»	47,63	»	3,26	»	15,57

Avec les dérivés de la thiobenzhydrazide il se forme des composés analogues:

composé organique	formule du complexe	couleur	N %	
			calc.	trouvé
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CSNHNHCH}_3$	$\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{S})_2$	ocre	14,40	14,28
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CSNHNHCC}_6\text{H}_5$	$\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S})_2$	brun foncé	10,93	10,92
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CSNHNC}_6\text{H}_5$	$\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2)$	brun verdâtre	15,67	15,69
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CSNHNH}(\text{NH})\text{NH}_2$	$\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S})_2\text{SO}_4$	brun clair	20,66	19,66
	$\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{S})_2$	brun clair	25,11	25,19

Le phénylhydrazide (II) et le thiosemicarbazide (V) donnent seulement des complexes internes, qui se forment même en milieu acide. Le méthylhydrazide (I) et le semicarbazide (IV) ne donnent pas une coloration en milieu acide; en milieu ammoniacal le semicarbazide donne un composé beige clair. En milieu ammoniacal le composé de la phénylhydrazide se colore presque en noir en s'oxydant. Le thiobenzoyl-benzhydrazide (III) donne avec le nitrate de nickel une coloration brun rouge intense, mais les analyses indiquent que la formation des composés de nickel s'accompagne d'une décomposition de la partie organique.

#### RÉSUMÉ

La thiobenzhydrazide forme des complexes avec le nickel par l'addition de deux molécules des composés organiques à une molécule d'un sel de nickel. En milieu alcalin, l'acide est éliminé avec formation d'un complexe interne. Celui-ci s'oxyde à l'air en devenant bleu foncé et se transforme dans un composé qui probablement contient le nickel tétravalent.

Des dérivés nouveaux de la thiobenzhydrazide de type  $C_6H_5CSNHNHR$ , avec  $R = CH_3, C_6H_5, COC_6H_5, CONH_2, CSNH_2$  et  $C(NH)NH_2$  ont été préparés et leur possibilité de donner des complexes avec le nickel a été étudié.

Les microanalyses ont été effectués dans ce laboratoire par M<sup>r</sup> A. Grossmann. Nous remercions M<sup>r</sup> E. Wismer Petersen, qui nous a assisté dans quelques unes des préparations.

#### LITTERATURE

1. Jensen, K. A. *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **219** (1934) 243; **221** (1934) 6, 11.
2. Jensen, K. A., et Nygaard, B. *Acta Chem. Scand.* **3** (1949) 474, 481.
3. Holmberg, B. *Arkiv Kemi, Mineral, Geol.* **A 17** (1944) n:o 23.
4. Kjær, A. *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) 1349.

Reçu le 18 août 1951.