ROCZNIKI CHEMII
ANN. SOC. CHIM. POLONORUM
44, 2319 (1970)

REAKCJE NADCHLORANU BENZO-1,3-DITIOLIOWEGO W OBECNOŚCI ZASAD

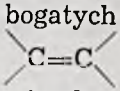
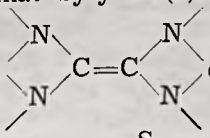
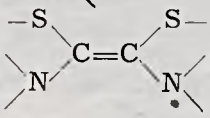
Daniela BUZA, Adam GRYFF-KELLER i Sławomir SZYMAŃSKI

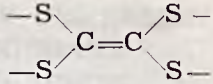
Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa

Nadchloran benzo-1,3-ditioliowy (IV) pod wpływem Et_3N w warunkach bezwodnych tworzy bis(benzo-1,3-ditioliliden-2) (I), zaś w obecności wody, wskutek częściowej hydrolizy soli IV, powstaje *o*-dwu(benzo-1,3--ditolilotio)-benzen (V). Udowodniono budowę V i przedyskutowano przebieg reakcji soli IV z wodą.

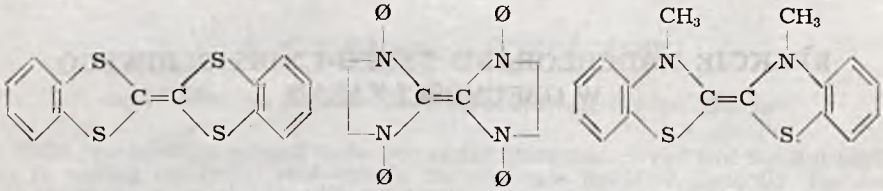
Перхлорат 1,3-бензодитиолия (IV) под действием триэтиламина в безводной среде дает бис(бензо-1,3-дитиолилиден-2) (I), но в присутствии воды, вследствие частичного гидролиза соли I, получается *о*-ди(бензо--1,3-дитиолилтио)-бензол (V). Доказано строение V и продискутирован ход реакции соли IV с водой.

1,3-Benzodithiolium perchlorate (IV) treated with Et_3N in anhydrous medium gave bis(benzo-1,3-dithiolylidene-2) (I), but in presence of water the product of reaction was *o*-di(benzo-1,3-dithiolylothio)-benzene (V), owing to partial hydrolysis of dithiolium salt IV. The structure of V was proved and the reaction of IV with water was discussed.

Bis(benzo-1,3-ditioliliden-2) (I) można zaliczyć do klasy bogatych w elektrony olefin [1], tj. związków zawierających wiązanie  podstawione czterema grupami elektrodonorowymi. Zachowanie się chemiczne niektórych tego typu olefin świadczy o udziale nukleofilowych karbenów w reakcjach z odczynnikami elektrofilowymi. Przedmiotem licznych badań na ten temat były bis(1,3-dwufenyloimidazolidyliden-2) (II) [2], który zawiera układ  oraz bis(3-metylobenzotiazolinyliden-2) (III) [3], zawierający układ  ; wydawało się zatem

celowe podjęcie badań zdolności do reagowania układu 

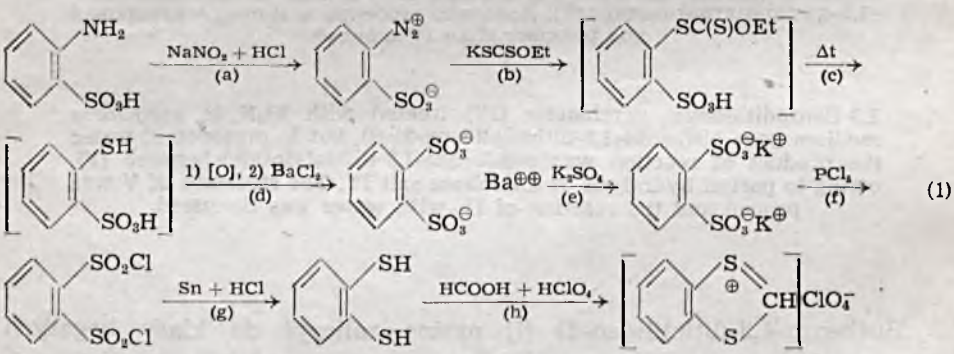
jako nukleofilowego karbenu *.



I II III

Opisane przez Hurtleya i Smilesa[4] metody otrzymywania związku I są mało przydatne preparatywnie z uwagi na niewielkie wydajności reakcji, dlatego do jego otrzymania wyzyskaliśmy znaną metodę syntezy związków typu III, polegającą na odrywaniu HX od odpowiedniej soli tiazoliowej działaniem aminy trzeciorzędowej [3]. Prinzbach, Berger i Lüttringhaus[5] w r. 1965 zastosowali tę metodę do otrzymania kilku pochodnych bis(1,3-ditiolilidenów-2) z wyd. 30—40%, a Pazdro[6] w r. 1969 postępując analogicznie otrzymał bis(4,5-dwufenylo-1,3--ditioliliden-2) z wyd. 80%.

Nadchloran benzo-1,3-ditioliowy (IV), związek dotychczas nieznany, otrzymaliśmy z kwasu ortanilowego według schematu (1):



IV

Reakcje (a-f) prowadzące do otrzymania dwuchlorku kwasu benzeno-*o*--dwusulfonowego wykonaliśmy wzorując się na metodach opisanych [4,7]; wprowadzenie pewnych uzupełnień doprowadziło do zwiększenia wydajności soli barowej kwasu benzeno-*o*-dwusulfonowego do 70% (lit. ok. 50% [4]). *o*-Benzenodwutiol uzyskaliśmy z wyd. ok. 90% przez redukcję sulfochlorku cyną i kwasem solnym (lit. [4] podaje niewielką wydajność tej reakcji). W ostatniej reakcji (h) prowadzącej do soli ditioliowej IV

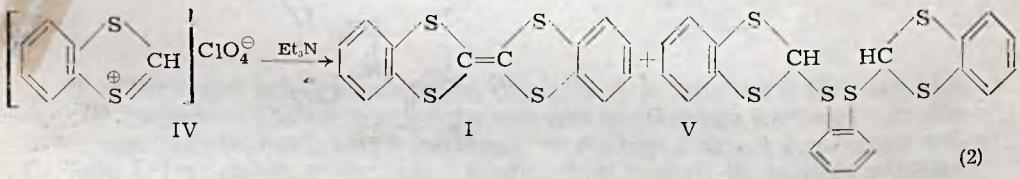
* Badania takie są prowadzone w Katedrze i ich wyniki będą przedmiotem kolejnej publikacji.

wzorowaliśmy się na opisanej przez Sodera i Wizingera[7] metodzie otrzymywania nadchloranu 5-metylobenzo-1,3-ditioliowego.

Otrzymany w ten sposób nadchloran IV rozkłada się wybuchowo w temp. ok. 185°, co uniemożliwia wykonanie jego analizy elementarnej; produkt surowy jest jednak dostatecznie czysty do dalszych reakcji, na co wskazują jego widma NMR i IR.

Dodanie trójetyloaminy do roztworu nadchloranu benzo-1,3-ditioliowego (IV) w absolutnym acetonitrylu * prowadzi do natychmiastowego wytrącenia bis(benzo-1-3-ditiolilidenu-2) (I) z wyd. 93% (żółtopomarańczowe płytki o t.t. 236—240°; lit. [4] t.t. 234°) (schemat (2a)). Jeśli reakcję tę prowadzi się w dwumetyloformamidzie zawierającym ślady wody *, to obok związku I (wyd. 72%) powstaje również drugi produkt z wyd. 15%, przy czym reakcji towarzyszy wydzielanie się gazu (schemat (2b)). Ten drugi produkt reakcji jest związkiem bezbarwnym o t.t. 127,5—130°, jego widmo NMR składające się z singletu (3,92 τ) i niesymetrycznego multipletu (2,75—3,05 τ) o stosunku pól 1:6 sugeruje, że w skład cząsteczki wchodzą trzy *o*-dwupodstawione pierścienie aromatyczne (12 protonów) oraz dwa protony silnie odsłaniane. Zarówno wyniki analizy elementarnej, oznaczenia masy cząsteczkowej (445), jak i widmo NMR sugerowały, że drugi tworzący się w omawianej reakcji produkt jest *o*-dwu(benzo-1,3-ditiolilotio)-benzenem o wzorze V.

Wprowadzenie większej ilości wody do środowiska reakcji znacznie zwiększa wydajność związku V, przy czym — jeśli reakcję tę prowadzi się w dwumetyloformamidzie — uzyskuje się dwa produkty: V z wyd. 37% i I z wyd. 13% (schemat (2c)), natomiast w przypadku reakcji prowadzonej w acetonitrylu powstaje jedynie V z wyd. 89% (schemat (2d)); w obu reakcjach obserwowaliśmy intensywne wydzielanie się gazu.



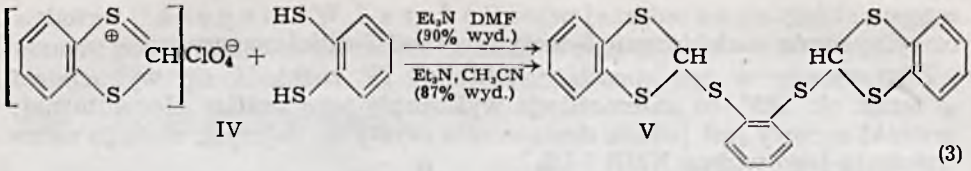
(2)

a) absol. CH_3CN	93%	—
b) DMF + ślady H_2O	72%	15%
c) DMF + H_2O	13%	37%
d) CH_3CN + H_2O	—	89%

o-Dwu(benzo-1,3-ditiolilotio)-benzen (V) otrzymaliśmy następnie w jednoznacznej syntezie z *o*-benzenodwutiolu i nadchloranu benzo-1,3-ditioliowego (IV) (schemat (3)), stwierdzając jego identyczność ze związkiem V otrzymanym w reakcjach (2b-d) zarówno chromatograficznie jak i widmowo (NMR, IR).

---

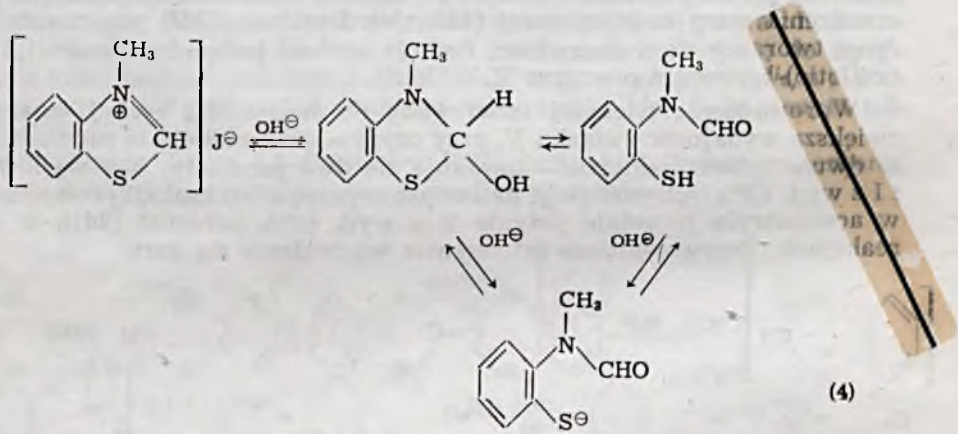
* Przygotowanie rozpuszczalników — patrz część doświadczalna.



(3)

Wyniki naszych doświadczeń wskazały, że w warunkach reakcji (2b-d) z nadchloranu IV odtwarza się częściowo *o*-benzenodwutiol, co musi zachodzić poprzez etap otwarcia pierścienia ditioliowego, a więc następuje częściowe odwrócenie reakcji powstawania nadchloranu benzo-1,3-ditioliowego (reakcja h w schemacie (1)).

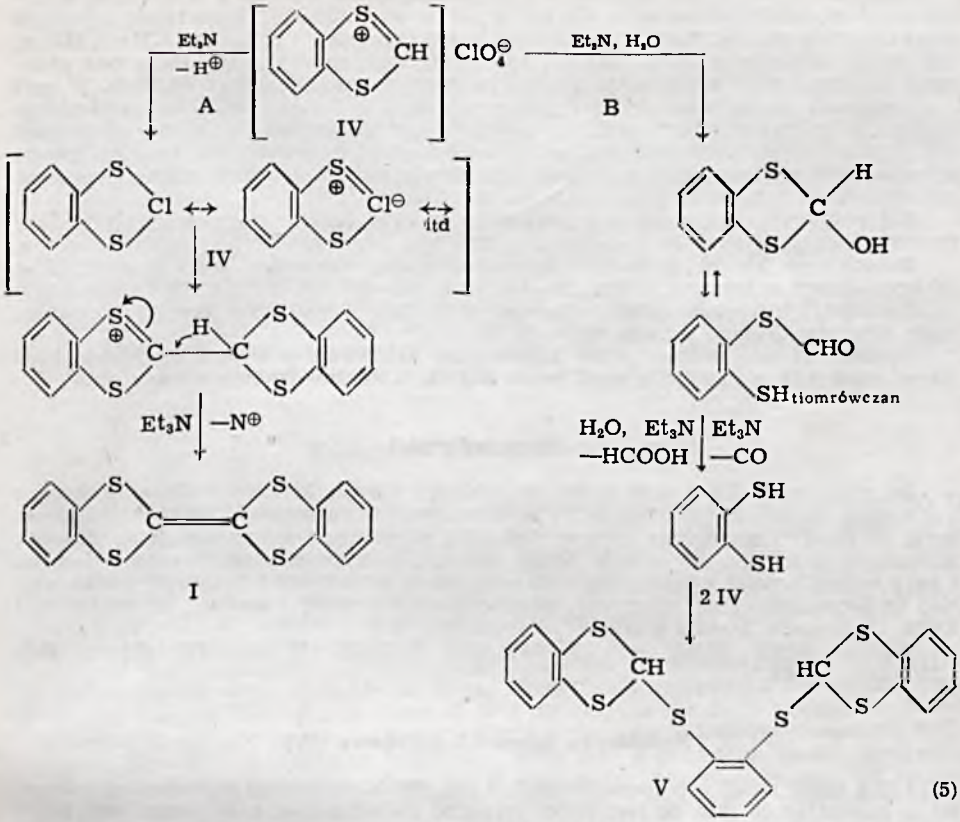
Wiadomo, że pierścienie w czwartorzędowych solach benzotiazoliowych [8–10] i benzoksazoliowych [11] ulegają z łatwością otwarciu pod wpływem wodnych roztworów zasad; sformułowany przez B r e s l o w a [8] przebieg tej reakcji ilustruje schemat (4):



(4)

Sądzimy, że zasadowa hydroliza soli ditioliowych jest również możliwa, choć literatura nie podaje jej przykładów. Zatem nadchloran benzo-1,3-ditioliowy (IV) może reagować z wodą w obecności trójetyloaminy tworząc tiomrówczan, z którego następnie powstaje *o*-benzenodwutiol przez dekarbonylację lub w wyniku hydrolizy (reakcja B w schemacie (5)). Przypuszczamy, że w warunkach reakcji (2b-d) następuje to wg drogi pierwszej, ponieważ obserwuje się wydzielanie gazu, którym prawdopodobnie jest tlenek węgla.

Opisane tu doświadczenia pozwalają na sformułowanie przebiegu reakcji nadchloranu IV z Et_3N prowadzących do powstawania bis(benzo-1,3-ditiolilidenu-2 (I) i *o*-dwu(benzo-1,3-ditiolilotio)-benzenu (V) wg schematu (5):



(5)

W środowisku ściśle bezwodnym (reakcja A w schemacie (5)) nadchloran IV reaguje z Et_3N z wytworzeniem nukleofilowego karbenu (stabilizowanego rezonansem), który następnie w reakcji z drugą cząsteczką soli IV daje I. Natomiast w obecności wody, obok reakcji A, biegnie również reakcja B prowadząca częściowo do hydrolizy nadchloranu IV i regeneracji *o*-benzenodwutiolu, który następnie z niezmienionym jeszcze nadchloranem IV daje V. Obie reakcje współzawodniczą ze sobą i zależnie od ilości wody w układzie oraz od rodzaju rozpuszczalnika przeważa jedna lub druga.

Reakcje nadchloranu z wodą i *o*-benzenodwutiolem w obecności Et_3N biegną niewątpliwie z udziałem nukleofilowego karbenu powstającego z soli IV *in situ*. Przykłady innych reakcji tego typu są przedmiotem naszych dalszych doświadczeń.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Substancje wyjściowe

Sól barowa kwasu benzeno-*o*-dwusulfonowego: Do mieszaniny 43,3 g (0,25 mola) kwasu ortanilowego, 41 cm³ stęż. HCl i 45 g lodu wkroplono pod powierzchnię cieczy 17,5 g (0,25 mola) $NaNO_2$ w 25 cm³ wody intensywnie mieszając i utrzymując temp. 0—5°. Po zakończeniu wkraplania mieszano jeszcze godzinę w temp. ok. 5°

i odsączoną sól dwuazoniową dodano porcjami do roztworu 41,5 g (0,26 mola) ksantogenianu etylowopotasowego w 415 cm^3 wody w temp. 60—70°. Pozostałość uzyskaną przez odparowanie roztworu rozpuszczono w 500 cm^3 wody i utleniano $KMnO_4$ (105 g, 0,66 mola) najpierw w temp. ok. 50°, pod koniec w temp. wrzenia. Połączone przesącze po odsączeniu i dokładnym przemyciu MnO_2 zobojętniono stęż. HCl (ok. 10 cm^3) i po ogrzaniu do wrzenia dodano gorącego nasyc. roztworu $BaCl_2$ do całkowitego wytrącenia nieorganicznych soli barowych, które odsączono. Do wrzącego przesączu dodano nasyc. roztworu $BaCl_2$. Po ochłodzeniu odsączono sól barową kwasu benzeno-o-dwusulfonowego; następną jego porcję uzyskano przez zatężenie przesączu. Razem otrzymano 66 g produktu (wyd. 70%).

Sól potasową otrzymano z wydajnością prawie ilościową przez działanie roztworem K_2SO_4, odsączenie wytrąconego $BaSO_4$ i odparowanie przesączu do sucha.

Dwuchlorek kwasu benzeno-o-dwusulfonowego otrzymano wg [4] z wyd. 85%; po krystalizacji z benzyny (t.wrz. 80—100°) t.t. 145—147 (lit. [4]) t.t. 143°).

Dwumetyloformamid (DMF) osuszono sorbentem kapilarnym typ A5 i destylowano zbierając frakcję o t.wrz. 63,5—64°/26 mm.

Acetonitryl oczyszczano przez kilkakrotne gotowanie z P_2O_5 i destylację najpierw znad P_2O_5 a następnie znad bezw. K_2CO_3. Zbierano frakcję o t.wrz. 81,5°.

o-Benzenodwutiol

Do mieszaniny 5,5 g (0,02 mola) dwuchlorku kwasu benzeno-o-dwusulfonowego i 45 g cyny dodano 25 cm^3 stęż. HCl i po samorzutnym rozpoczęciu się reakcji (wzrost temp. do 60—70°) wkroplono 100 cm^3 stęż. HCl, mieszając i utrzymując temp. 60—80°. Mieszaninę mieszano 30 min w temp. 90—95°, następnie produkt oddestylowano z parą wodną wprost z kolby; destylat ochłodzono w lodówce i zakrzepły bezbarwny olej (o-benzenodwutiol) odsączono, przemyto zimną wodą i suszono w próżni nad KOH. Otrzymano 2,4—2,6 g (84—94%) produktu.

Widmo NMR (CS_2): τ = 2,7—3,14(m,4); 6,36(s,2). Widmo IR (film): 2542 i 2560 cm^{-1} (SH).

Nadchloran benzo-1,3-ditioliowy (IV)

7,35 g (0,052 mola) o-benzenodwutiolu i 100 cm^3 bezw. kwasu mrówkowego ogrzewano mieszając 30 min do łagodnego wrzenia. Po ochłodzeniu do temp. pokojowej dodano 6 cm^3 70%-owego $HClO_4$ i ponownie ogrzewano do wrzenia, utrzymując je ok. 10 min. Po ochłodzeniu dodano 300 cm^3 bezw. eteru i pozostawiono na noc w lodówce. Wytrącone jasnoróżowe igły odsączono, przemyto bezw. eterem i suszono w próżni. Otrzymano 9,85 g (75%) produktu; wybucha w temp. ok. 185°; w temp. pokojowej i bez dostępu światła można go przechowywać przez kilka miesięcy. Próby krystalizacji z bezw. kwasu octowego powodowały znaczne ściemnienie soli; produkt surowy jest dostatecznie czysty do dalszych reakcji.

Widmo NMR: w acetonitrylu $\tau = -1{,}42$ (s, 1) i 1,21—2,1 (m. 4); w CF_3COOH $\tau = -1{,}6$ (s, 1) i 1,1—1,99 (m, 4). Widmo IR (KBr): 3105 w, 3040 m, 1675 w, 1578 w, 1550 m, 1440 m, 1312 m, 1264 w, 1080 s(ClO_4^-), 955 s, 845 m, 755 s, 683 w, 620 s, 520 m, 480 w, 457 w, 430 m.

Działanie Et_3N na nadchloran benzo-1,3-ditioliowy (IV)

a) W dwumetyloformamidzie (DMF): do mieszanego roztworu 1,01 g (0,004 mola) IV w 10 cm^3 DMF dodano 1,12 cm^3 (0,008 mola) bezw. Et_3N, czemu towarzyszył wzrost temperatury o 8° z jednoczesnym wytrąceniem żółtopomarańczowego osadu i wydzieleniem gazu. Po 30-min mieszaniu w temp. pokojowej i pozostawieniu przez noc w lodówce wydzielone kryształy odsączono i przemyto eterem, uzyskując 0,4 g I; z przesączu wytrącono wodą 0,18 g bezpostaciowego osadu, który chromatografowano na kolumnie z 8 g żelu krzemionkowego stosując do nanoszenia benzen — heptan 1:2. W wyniku chromatografii uzyskano: 0,04 g I (benzen — heptan 1:2), 0,03 g mieszaniny I+V (benzen — heptan 1:1) i 0,09 g V (benzen — heptan 2:1). Razem otrzymano 0,44 g I (72%) i 0,09 g V (15%).

I po krystalizacji z benzenu tworzy żółtopomarańczowe blaszki o t.t. 236—240°. Widmo NMR (CS_2): τ = 2,85 (s). Widmo IR (KBr): 3065 w, 1565 w, 1445 m, 1435 m, 1285 m, 1260 m, 1120 m, 1045 w, 1030 w, 930 m, 775 m, 735 s, 670 m, 475 w, 425 m. Chromatografia cienkowarstwowa: R_f = 0,35.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{18}S_4$ — Obliczono: 55,23% C, 2,64% H, 42,14% S;
otrzymano: 55,97% C, 2,96% H, 42,1% S.

V po krystalizacji z mieszaniny benzen — heptan 1:4 tworzy bezbarwne igły o t.t. 127,5—130°. Widmo NMR (CS_2): τ = 2,75—3,05 (m, 12) i 3,92 (s, 2). Widmo IR (KBr): 3060 w, 2950 w, 1565 w, 1445 s, 1435 m, 1255 w, 1170 w, 1150 w, 1120 m, 1100 w, 1040 m, 925 w, 760 w, 740 s, 720 s, 675 m, 650 w, 485 w, 465 w, 440 w, 430 m. Chromatografia cienkowarstwowa: R_f = 0,4.

Analiza:

Dla wzoru $C_{20}H_{14}S_6$ (446,73) — Obliczono: 53,78% C, 3,12% H, 43,08% S;
otrzymano: 53,97% C, 3,19% H, 42,68% S.

M. cząst. (osmometrycznie): 445.

b) W abs. acetonitrylu: biorąc do reakcji 1,01 g IV, 30 cm³ abs. acetonitrylu i 1,12 cm³ Et_3N oraz postępując analogicznie jak w p. a otrzymano 0,56 g I (93%) o t.t. 236—240° (z benzenu), przy czym w czasie reakcji nie obserwowano wydzielania się gazu. Produkt ma identyczne widmo NMR jak I w p. a.

Reakcje IV z o-benzenodwutiolem

a) W dwumetyloformamidzie: do mieszanego roztworu 1,1 g (0,0044 mola) IV i 0,31 g (0,0022 mola) *o*-benzenodwutiolu w 10 cm³ DMF dodano 1,2 cm³ (0,0088 mola) Et_3N, co spowodowało wzrost temp. o 8° i wydzielenie kilku pęcherzyków gazu. Po 30-min mieszaniu w temp. pokojowej i pozostawieniu przez noc w lodówce do roztworu dodano wody, uzyskując 0,89 g (90%) bezb. osadu o t.t. 117—130° *. Po krystalizacji z mieszaniny benzen — heptan 1:4 (bezb. igły) t.t. 127,5—130°; widmo NMR identyczne z widmem V poprzednio otrzymanym.

b) W abs. acetonitrylu: do mieszanego roztworu 1,15 g (0,0044 mola) IV i 0,315 g (0,0022 mola) *o*-benzenodwutiolu w 32 cm³ acetonitrylu dodano 1,2 cm³ (0,0088 mola) Et_3N, co spowodowało wzrost temp. o 6° i wytrącenie się bezb. osadu. Po 30-min mieszaniu w temp. pokojowej i pozostawieniu przez noc w lodówce odsączono 0,85 g V o t.t. 122—127°; z przesączu wytrącono wodą 0,07 g produktu. Razem otrzymano 0,92 g V * (89%), który po krystalizacji z mieszaniny benzen — heptan 1:4 tworzył bezb. igły o t.t. 127,5—130°; widmo NMR identyczne z widmem V poprzednio otrzymanym.

Reakcja IV z wodą

a) W dwumetyloformamidzie: do mieszanego roztworu 0,81 g (0,0032 mola) IV w 7,4 cm³ DMF dodano 1 cm³ wody i następnie 0,83 cm³ (0,0064 mola) Et_3N, czemu towarzyszył niewielki wzrost temperatury, wytrącenie się niewielkiej ilości żółtopomarańczowego osadu i wydzielenie się gazu. Po 30-min mieszaniu w temp. pokojowej i pozostawieniu przez noc w lodówce wydzielony osad odsączono, przemyto eterem uzyskując 0,03 g I; z przesączu wytrącono wodą 0,24 g bezpostaciowego osadu, którego chromatografia kolumnowa dała: 0,032 g I, 0,177 g V oraz 0,01 g mieszaniny I+V. Razem otrzymano 0,062 g I (13%, t.t. 236—240°) i 0,177 g V (37%, t.t. 127,5—130°). Widma NMR obu produktów tej reakcji były identyczne z widmami I i V poprzednio otrzymanymi.

b) W acetonitrylu: do mieszanego roztworu 1,01 g (0,004 mola) IV w 30 cm³ acetonitrylu dodano 1 cm³ wody i następnie 1,12 cm³ Et_3N, co spowodowało wzrost temp. o 5°, wydzielanie się gazu i jednoczesne wytrącenie się bezbarwnego osadu. Po 30-min mieszaniu w temp. pokojowej i pozostawieniu przez noc w lodówce wydzielony osad odsączono uzyskując 0,36 g V (t.t. 126—130°) *; z przesączu przez wytrącenie wodą uzyskano 0,16 g produktu. Razem otrzymano 0,53 g (89%) V; po krystalizacji z mieszaniny benzen — heptan 1:4 bezb. igły o t.t. 127,5—130°, widmo NMR identyczne z widmem V poprzednio otrzymanym.

---

* Na chromatogramach cienkowarstwowych produkt tworzył jedną plamkę o R_f = 0,4.

Widma IR mierzono spektrofotometrem typu UR-10 Zeissa, położenią pasm wyrażano w cm^{-1}, a względne intensywności pasm określano wg skali: s — silne, m — średnie, w — słabe.

Widma NMR mierzono aparatem typu JNM-C-60-HL (Jeol); wartości przesunięć chemicznych (τ) podano w ppm względem TMS jako wzorca wewnętrznego; symbole w nawiasach określają krotność sygnału (s — singlet, m — multiplet) oraz liczbę protonów.

Chromatografię cienkowarstwową wykonywano na żelu krzemionkowym G stosując do rozwijania mieszaninę benzen — heptan 1:2.

Otrzymano 22.XI.1969.

LITERATURA CYTOWANA

1. Hoffmann R. W., *Angew. Chem.*, **80**, 823 (1968).
2. Wanzlick H. W., i współprac., *Ber.*, **94**, 2389 (1961); *ibid.*, **97**, 2447 (1964); *ibid.*, **97**, 3513 (1964); *ibid.*, **98**, 3170 (1965).
3. Metzger J., i współprac., *Bull. soc. chim. France*, **1964**, 2857; Quast H., Hünig S., *Ber.*, **99**, 2017 (1966); Wanzlick H. W., i współprac., *Ann.*, **708**, 155 (1967).
4. Hurtley W. R. H., Smiles S., *J. Chem. Soc.*, **1926**, 1823.
5. Prinzbach H., Berger H., Lüttringhaus A., *Angew. Chem.*, **77**, 453 (1965).
6. Pazdro K., *Roczniki Chem.*, **43**, 1089 (1969).
7. Wizinger R., Dürr D., *Helv. Chim. Acta*, **46**, 2167 (1963); Soder L., Wizinger R., *ibid.*, **42**, 1733 (1959).
8. Breslow R., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3719 (1958).
9. Clark L. M., *J. Chem. Soc.*, **1923**, 2354; *ibid.*, **1923**, 2362; *ibid.*, **1925**, 973.
10. Vorsanger H., *Bull. soc. chim. France*, **1964**, 3118; *ibid.*, **1967**, 551; *ibid.*, **1967**, 556; *ibid.*, **1967**, 2124.
11. Clark L. M., *J. Chem. Soc.*, **1926**, 232.

REACTIONS OF 1,3-BENZODITHIOLIUM PERCHLORATE IN PRESENCE OF BASES

by D. BUZA, A. GRYFF-KELLER, and S. SZYMAŃSKI

Department of Organic Chemistry, Polytechnical University, Warszawa

In order to obtain bis(benzo-1,3-dithiolylidene-2) (I) a dimethyl formamide solution of benzo-1,3-dithiolium perchlorate (IV) was treated with Et_3N and — in addition to the expected I (yellow — orange plates, m.p. 236—240°C, yield 72%) — o-di(benzo-1,3-dithiolylothio)-benzene (V, colourless needles, m.p. 127,5—130°C, yield 15%) was isolated from the reaction mixture. However, the reaction carried out in absolute acetonitryle solution gave I (yield 93%) as the only product. The structure of unknown V was established by its elementary analysis, molecular weight determination and NMR spectrum.

The assumed structure of V was confirmed by its preparation from IV and o-dimercaptobenzene in presence of Et_3N (yield 90% in DMF solution, and 87% in acetonitrile solution).

To explain the two ways of reacting of dithiolium salt (IV) with Et_3N, the reaction was carried out in presence of water yielding 13% of I and 37% of V in DMF solution, and 89% of V in acetonitryle solution. The results of the experiments mentioned above showed that in strictly anhydrous medium perchlorate IV treated with Et_3N splits off perchloric acid, yielding I through temporary formation of a nucleophilic carbene. But in presence of water the reaction of formation of I is accompanied by another reaction involving hydrolysis of dithiolium salt with regeneration of o-dimercaptobenzene and formation of V.