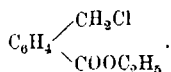


Ueber die Reduction der *p*-Diäthylbenzylamincarbonsäure;

von Alfred Einhorn und Stavros C. Papastavros.

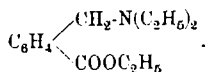
Die ω -Chlor-*p*-toluylsäure haben wir als Ausgangsmaterial zur Darstellung der *p*-Diäthylbenzylamincarbonsäure und ihrer Abkömmlinge benutzt und zunächst den Ester der gechlorten Säure untersucht.

 *ω -Chlor-*p*-toluylsäureäthylester,*

In eine lauwarmlöse Lösung von 5 g ω -Chlor-*p*-toluylsäure in absolutem Alkohol wird etwa eine Stunde lang trockne Salzsäure eingeleitet, bis sich die Flüssigkeit wieder abgekühlt hat, die man dann noch eine weitere Stunde unter Rückfluss kocht, bevor man den Alkohol abdestillirt, es hinterbleibt dann ein öliges Reactionsproduct, welches mit verdünnter Soda versetzt und dann in Aether aufgenommen und mit entwässertem schwefelsauren Natron getrocknet wird. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt der Ester zurück, der zwischen 260° und 280° siedet und nach zweimaliger Destillation eine farblose, ölige Flüssigkeit darstellt, die bei niedrigerer Temperatur eine honigartige, seimige Consistenz annimmt.

0,6108 g gaben 0,4315 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$	
Cl	17,6	17,5

 p -Diäthylbenzylamincarbonsäureäthylester,

ω -Chlor-*p*-toluylsäureäthylester wird in alkoholischer Lösung mit der zwei Molekülen entsprechenden Menge Diäthylamin versetzt und entweder über Nacht stehen gelassen oder $\frac{1}{4}$ Stunde unter Rückfluss gekocht, wobei Dunkelfärbung eintritt.

Verdunstet man jetzt das Lösungsmittel, so hinterbleibt ein Rückstand, den man in verdünnter Salzsäure aufnimmt, dann ausäthert, um eventuell unveränderte Substanz zu entfernen und hiernach mit Soda alkalisch macht, wobei sich der p-Diäthylbenzylamincarbonsäureäthylester zunächst als dunkelbraunes Oel abscheidet, das in ätherischer Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet bei 277—280° farblos überdestillirt.

0,1895 g gaben 0,4965 CO₂ und 0,1555 H₂O.

0,211 g „ 11,8 ccm Stückgas bei 9° und 707 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	Gefunden
C	71,4	71,45
H	8,93	9,11
N	5,95	6,24

Der Ester ist ein stark basisches Oel, welches aus der Luft Kohlensäure anzieht und dabei halbfest wird, kocht man ihn etwa 30 Stunden mit Wasser über der Flamme, so wird er zur freien p-Diäthylbenzylamincarbonsäure verseift, erwärmt man ihn mit zehnpromcentiger Salzsäure auf dem Wasserbade, so bildet sich das salzsaure Salz der Säure.

Salzsaures Salz. Dasselbe entsteht auf vorsichtigen Zusatz von alkoholischer Salzsäure zu gut gekühltem Ester und krystallisirt aus absolutem Alkohol in feinen, weissen Nadeln. Schmelzp. 210°.

0,1611 g gaben 0,087 AgCl.

	Berechnet für C ₁₄ H ₂₁ O ₂ N.HCl	Gefunden
Cl	13,07	13,29

Platindoppelsalz. Mit Platinchlorid fällt aus der wässrigen Lösung des Esters das Doppelsalz aus, das aus absolutem Alkohol in kleinen, goldgelben Prismen krystallisirt. Schmelzpunkt 213°.

0,1875 g gaben 0,026 Pt.

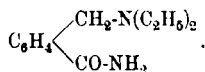
	Berechnet für (C ₁₄ H ₂₁ NO ₂ .HCl) ₂ .PtCl ₄	Gefunden
Pt	22,33	22,22

Golddoppelsalz. Mit Goldchlorid entsteht in der concentrirten angesäuerten Lösung des Esters nach einiger Zeit das Aurochlorat, es krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln. Schmelzpt. 134°.

0,2134 g gaben 0,0726 Au.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{21}O_3N.HCl.AuCl_3$	
Au	34,22	34,02

p-Diäthylbenzylamincarbonsäureamid,



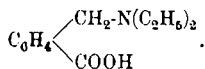
Zehn Theile ω -Chlor-*p*-toluylsäureamid und sieben Theile Diäthylamin werden in alkoholischer Lösung circa drei Stunden gekocht, dann destillirt man den Alkohol ab, nimmt den Rückstand in verdünnter Salzsäure auf und fällt das *p*-Diäthylbenzylamincarbonsäureamid mit Soda in Form feiner Blättchen aus. Schmelzpt. 152°.

0,1539 g gaben 18,5 ccm Stickgas bei 22° und 723 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{18}O_2N_2$	
N	13,6	13,85

Das *salzsaure Salz* scheidet sich aus absolutem Alkohol in weissen Krystallen ab und schmilzt bei 208°.

p-Diäthylbenzylamincarbonsäure,



In einen geringen Ueberschuss der theoretisch erforderlichen Menge Diäthylamin trägt man die alkoholische Lösung der ω -Chlor-*p*-toluylsäure ein und kocht so lange, bis eine Probe der Reactionsmasse sich nach dem Verdunsten des Alkohols in verdünnter Salzsäure klar auflöst, dann destillirt man das Lösungsmittel ab, macht mit Natronlauge alkalisch, wobei sich Diäthylamin abscheidet, welches man entweder direct oder

unter Zuhülfenahme von Aether abhebt und säuert mit Salzsäure an. Die saure Flüssigkeit wird dann zur Trockne eingedunstet und dem kochsalzhaltigen Rückstand mit absolutem Alkohol das *salzsaure Salz* der p-Diäthylbenzylamincarbonensäure entzogen, welches aus Alkohol in kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 185° und aus Wasser in prächtigen, zwei Moleküle Wasser enthaltenden Prismen krystallisirt.

0,215 g, wasserhaltig, verloren beim Trocknen über Schwefelsäure 0,0278 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₁₇ O ₂ .HCl + 2H ₂ O	
H ₂ O	12,93	12,93

0,2787 g, wasserfrei, gaben 0,1635 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₁₇ O ₂ N.HCl	
Cl	14,63	14,51

Schüttelt man die wässrige Lösung des rohen salzsauren Salzes mit einem Ueberschuss von Silberoxyd, leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff, entfernt dann den entstandenen Niederschlag und dunstet zur Trockne ein, so hinterbleibt die *freie Diäthylbenzylamincarbonensäure*, die nach dem Trocknen auf porösen Thonplatten sich aus einer Lösung von Alkohol und Benzol allmählich in salmiakähnlichen Krystallen ausscheidet, die bei 60° getrocknet werden. Schmelzp. 150°.

Die Darstellung der Säure durch Verseifen ihres Esters wurde schon weiter oben besprochen.

0,182 g gaben 0,466 CO₂ und 0,139 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₁₇ O ₂ N	
C	69,56	69,54
H	8,21	8,46

Platindoppelsalz. Dasselbe scheidet sich aus der concentrirten Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure ab und krystallisirt aus Wasser in orange-farbenen Prismen. Schmelzp. 202—203°.

0,1513 g gaben 0,0357 Pt.

Berechnet für		Gefunden
	$(C_{12}H_{17}O_2N.HCl)_2.PtCl_4$	
Pt	23,84	23,59

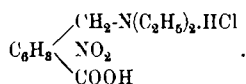
Golddoppelsalz. Es fällt auf Zugabe von Goldchlorid zur salzsauren Lösung der Säure als Oel aus, welches beim Kochen mit Wasser in Lösung geht und sich hiernach beim Erkalten in gelben, flachen Blättchen abscheidet; es schmilzt unter Bräunung bei 156°.

0,3675 g, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1325 Au.

Berechnet für		Gefunden
	$C_{12}H_{17}O_2N.HCl.AuCl_3$	
Au	35,97	36,05

Pikrat. Aus der wässrigen Lösung der freien Säure fällt mit Pikrinsäure das Pikrat in langen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 174—176° aus.

Salzsaures Salz der Nitro-p-diäthylbenzylamincarbonsäure,



Dasselbe wurde aus der ω -Chlor-*p*-nitrotoluylsäure durch Umsetzen mit Diäthylamin dargestellt.

Die ω -Chlor-*p*-nitrotoluylsäure entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn man einen Theil ω -Chlor-*p*-toluylsäure in fünf Theilen concentrirter Salpetersäure bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur auflöst und das Reactionsproduct dann in Wasser einträgt. Die Nitrosäure krystallisirt aus viel heissem Wasser in hellgelben Nadeln und schmilzt bei 189°.

Erwärmt man die Nitrosäure $\frac{3}{4}$ Stunden in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Diäthylamin und verarbeitet das Reactionsproduct dann genau in derselben Weise, wie es bei der Isolirung des salzsauren Salzes der *p*-Diäthylbenzylamincarbonsäure beschrieben wurde, so erhält man das Chlorhydrat der Nitro-*p*-diäthylbenzylamincarbonsäure, welches aus Sprit in kleinen Prismen krystallisirt. Schmelzp. 225°.

0,1328 g gaben 0,243 CO₂ und 0,0739 H₂O.

0,1227 g „ 11 ccm Stickgas bei 18° und 723 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₄ .HCl	Gefunden
C	49,9	49,9
H	5,89	6,18
N	9,7	9,83

Reduction.

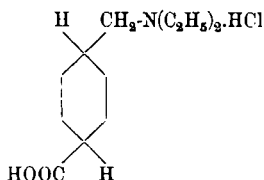
Bei den Versuchen, die p-Diäthylbenzylamincarbonsäure in alkalischer oder saurer, wässriger Lösung mit Natriumamalgam zu reduciren, spaltet sie sich ähnlich wie die entsprechende dimethylirte Säure in Diäthylamin und p-Toluylsäure. Natrium in siedendem Aethylalkohol verändert sie nicht, jedoch geht sie in zwei stereoisomere Hexahydrosäuren über, wenn die Reduction in siedendem Amylalkohol ausgeführt wird.

5 g salzsaure p-Diäthylbenzylamincarbonsäure werden in $\frac{1}{2}$ Liter Amylalkohol gelöst und davon zunächst 100 ccm auf circa 100° erwärmt, in welche man 2—3 g in Stücke geschnittenes Natrium einträgt, wobei eine Trübung entsteht, die im weiteren Verlauf der Reaction wieder verschwindet; die Einwirkung selbst wird unter beständigem gelinden Sieden der Flüssigkeit in der Art zu Ende geführt, dass man abwechselnd von der amyalkoholischen Lösung des salzsauren Salzes der Säure und Natrium hinzufügt, bis schliesslich 30 g Metall verbraucht sind, was nach $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden der Fall ist. Man lässt nun etwas abkühlen, giesst circa 400 ccm Wasser zur Reactionsmasse und hebt nach dem Durchschütteln den Amylalkohol ab, den man mit wenig Wasser nachwäscht; er enthält die cis-Hexahydro-diäthylbenzylamincarbonsäure.

Den vereinten alkalischen Flüssigkeiten, in welchen die trans-Säure enthalten ist, entzieht man die Reste Amylalkohol durch Extrahiren mit Aether und säuert dann mit Salzsäure an, wobei ein unangenehmer Geruch nach höheren Fettsäuren auftritt. Man extrahirt jetzt die saure Flüssigkeit mit Aether, der nur Spuren eines dunkelbraunen Oels aufnimmt und dunstet

zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, wobei Kochsalz zurückbleibt und das salzsaure Salz der *trans*-Hexahydrobenzylamincarbonensäure in Lösung geht.

Salzsaures Salz der trans-Hexahydrodiäthylbenzylamincarbonensäure,



Zur Isolirung des Salzes wurde das alkoholische Extract nach der Behandlung mit Thierkohle eingedunstet und der fast trockne Rückstand aus einem Gemisch von Methylalkohol und Essigäther nicht ohne Schwierigkeiten nach mehrtägigem Verweilen im Exsiccator zur Krystallisation gebracht. Das sehr hygroskopische Salz krystallisirt in glänzenden Blättchen. Schmelzp. 195°.

0,147 g gaben 0,3075 CO₂ und 0,1297 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₂₃ O ₂ N.HCl	
C	57,7	57,45
H	9,61	9,39

Golddoppelsalz. Goldchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes zunächst eine Trübung, dann eine ölige Ausscheidung, die von der Mutterlauge getrennt und in salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst wurde, aus dem es sich nach längerer Zeit in goldgelben, prismatischen Nadeln abschied. Schmelzp. 153°.

0,216 g gaben 0,2068 CO₂ und 0,0815 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₂₃ O ₂ N.HCl.AuCl ₃	
C	26,05	26,11
H	4,34	4,19

trans-Hexahydro-p-diäthylbenzylamincarbonensäure. Digerirt man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Silberoxyd

und leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff, so hinterbleibt beim Eindunsten ein Syrup, in dem nach einigen Tagen kleine Krystalle der freien Säure entstehen, die sich beim Reiben vermehren und durch Aufstreichen auf poröse Thonplatten, allerdings unter grossen Verlusten, isoliren lassen. Aus wenig Wasser umkrystallisirt, schmilzt die Säure unscharf zwischen 85° und 90° .

0,14 g gaben 0,345 CO_2 und 0,139 H_2O .

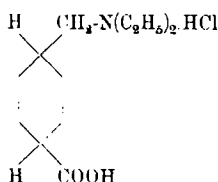
	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NO}_2$	Gefunden
C	67,6	67,18
H	10,79	11,0

Pikrat. Dasselbe fällt als gelber Niederschlag aus, wenn man Pikrinsäure und die trans-Säure in concentrirter wässriger Lösung zusammengiebt, und krystallisirt aus Wasser in Nadeln. Schmelzp. $163-164^{\circ}$.

0,1637 g gaben 0,2935 CO_2 und 0,0865 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_9\text{N}_4$	Gefunden
C	48,86	48,89
H	5,65	5,86

*Salzsaures Salz der cis-Hexahydro-p-diäthylbenzyl-
amincarbonsäure,*



Die bei der Verarbeitung der Reductionsproducte der p-Diäthylbenzylamincarbonsäure in den Amylalkohol übergegangene cis-Hexahydrosäure wird diesem durch Ausschütteln mit $\frac{1}{2}$ Liter salzsäurehaltigem Wasser entzogen und bleibt beim Eindunsten als salzsaures Salz zurück. Aus concentrirter alkoholischer Lösung scheidet sich dasselbe beim allmählichen Zusatz von Aether in feinen Nadeln ab. Schmelzp. 166° .

5 g *p*-Diäthylbenzylamincarbonsäure liefern 2,5 g *cis*- und nur 1,5 g *trans*-Salz.

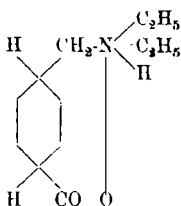
0,2801 g, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,5925 CO₂ und 0,2379 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₂₃ O ₂ N.HCl	
C	57,71	57,68
H	9,61	9,43

Umlagerung der trans- in die cis-Hexahydro-p-diäthylbenzylamincarbonsäure.

Dieselbe lässt sich annähernd quantitativ bewerkstelligen, wenn man 3 g salzsaures *trans*-Salz in 200 ccm Amylalkohol auflöst, in die auf circa 100° erwärmte Flüssigkeit allmählich 18—20 g Natrium einträgt und nach beendeter Einwirkung die Reaktionsmasse auf die schon beschriebene Weise verarbeitet. Die dabei in den Amylalkohol übergehende Verbindung wurde durch ihre Eigenschaften und den bei 166° liegenden Schmelzpunkt ihres salzsauren Salzes als *cis*-Säure identificirt.

cis-Hexahydro-p-diäthylbenzylamincarbonsäure,



Aus der concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes scheidet sich auf Zusatz von festem Alkali die freie *cis*-Säure als dunkelbraunes Oel ab, welches mit viel Aether extrahirt wurde. Die nach dem Trocknen mit Stangenkali beim Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Säure ging bei zweimaliger Destillation zwischen 275° und 280° als farbloses, betäubend riechendes Oel über. Auf Grund der Unlöslichkeit in Alkalien besitzt die Säure eine betainähnliche Constitution.

0,115 g gaben 0,2856 CO₂ und 0,113 H₂O.

0,138 g „ 8,2 ccm Stickgas bei 9° und 728 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₂ H ₂₃ O ₂ N	Gefunden
C	67,6	67,73
H	10,79	10,91
N	6,57	6,84

Golddoppelsalz. Es fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur concentrirten Lösung des salzsauren Salzes nach einiger Zeit in goldgelben, prismatischen Nadeln aus.

0,225 g gaben 0,0805 Au.

	Berechnet für C ₁₂ H ₂₃ NO ₂ .HClAuCl ₃	Gefunden
Au	35,5	35,7

Pikrat. Dasselbe entsteht auf Zusatz von Pikrinsäure zur wässrigen Säurelösung und krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Nadeln. Schmelzp. 163°.

0,217 g gaben 0,387 CO₂ und 0,1125 H₂O.

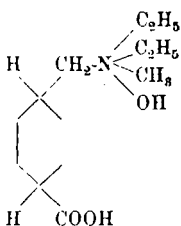
	Berechnet für C ₁₈ H ₂₆ O ₉ N ₄	Gefunden
C	48,86	48,63
H	5,65	5,71

Aethylester. Man esterificirt 3 g salzsaure cis-Säure unter Anwendung von 15 g absolutem Alkohol durch Einleiten von Salzsäure und dunstet die nach vorheriger Erwärmung wieder abgekühlte Lösung ein, wobei das salzsaure Salz des Esters als Syrup zurückbleibt. Derselbe wird in Wasser aufgenommen und der freie Ester unter Kühlung mit festem kohlen-sauren Kali abgeschieden. Man nimmt denselben in Aether auf, trocknet mit Kaliumcarbonat und erhält ihn hiernach beim Verdunsten des Lösungsmittels als Oel (2,5 g), welches im Vacuum bei 200° farblos überdestillirt, in Wasser unlöslich ist und schon durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Salzsäure verseift wird.

0,1802 g gaben 0,46 CO₂ und 0,1774 H₂O.

	Berechnet für $C_{12}H_{27}O_2N$	Gefunden
C	69,7	69,6
H	11,2	10,93

cis-Hexahydro-*p*-diäthylbenzylamincarbonsäuremethylammoniumoxyhydrat,



Der *cis*-Hexahydrodiäthylbenzylamincarbonsäureäthylester löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in überschüssigem Jodmethyl auf, erwärmt man die Lösung im geschlossenen Rohre durch Eintauchen in ein warmes Wasserbad ganz kurze Zeit, so trübt sie sich und über Nacht scheidet sich allmählich ein dunkelbraunes Oel ab, welches durch Erwärmen von überschüssigem Jodmethyl befreit wurde und dann eine syrupöse, in Alkohol leicht lösliche Masse darstellt, die offenbar das Jodmethylat des *cis*-Aethylesters ist und auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Ein mit den gleichen unerquicklichen Eigenschaften ausgestattetes Jodmethylat erhält man, wenn statt des Esters die freie *cis*-Säure mit Jodmethyl fünf Stunden im Rohre auf 100° erhitzt wird.

Um aus den beiden syrupösen Jodmethylaten krystallisierende Verbindungen darzustellen, wurden sie mit in Wasser aufgeschlämmtem Silberoxyd in die Methylammoniumoxyhydrate übergeführt, die wässrigen Filtrate mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach Entfernung des Niederschlags eingedunstet, wobei halb feste Massen zurückblieben, die beim Verweilen im Exsiccator nach zwei Tagen vollständig erstarrten und sich nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und

Essigäther, wobei in beiden Fällen Nadeln vom Schmelzp. 142° erhalten wurden, als identisch erwiesen. Die Nadeln bestehen aus dem Methylammoniumoxyhydrat der cis-Hexahydro-p-diäthylbenzylamincarbonsäure und es ist die Esterverbindung also bei dem Process verseift worden.

0,17 g, aus dem Ester dargestellt, gaben 0,3938 CO_2 und 0,172 H_2O .

0,113 g, aus der Säure dargestellt, „ 6 ccm Stickgas bei 13° und 715 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}$	Gefunden
C	63,6	63,21
H	11,0	11,24
N	5,71	5,9

Bei den Bemühungen, aus der cis-Hexahydro-p-diäthylbenzylamincarbonsäure und ihren Derivaten die stickstoffhaltige Gruppe abzuspalten, hat sich ergeben, dass die freie Säure und ihr Aethylester bei der Destillation über Aetzkali oder Kaliumcarbonat nur minimale Mengen eines betäubend riechenden Oeles liefern, das zur Untersuchung nicht ausreichte und dass das Jodmethylat der Säure beim Kochen mit concentrirter Kalilauge und ihr Methylammoniumoxyhydrat beim Kochen mit Wasser keine stickstofffreien Verbindungen liefern. Kocht man letzteres jedoch mit concentrirter Kalilauge (1:1) und giebt ab und zu Kalistückchen hinzu, so findet starkes Aufschäumen statt und man bemerkt den Geruch nach aliphatischen Basen, die sich verflüchtigen. Man fährt mit dem Eintragen von Kali nun so lange fort, bis beim Erhitzen kein Schäumen mehr stattfindet und sich auf dem geschmolzenem Kali eine feste, graue Masse abgesetzt hat. Die Schmelze wird dann in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich eine stickstofffreie Säure als weisser Niederschlag abscheidet, der in Aether aufgenommen wird. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt man die Säure aus kochendem Ligroin um, aus dem sie sich in feinen, leicht sublimirbaren Nadeln abscheidet. Schmelzp. 164° .

0,1913 g gaben 0,4863 CO₂ und 0,1305 H₂O.

0,1958 g „ 0,4964 CO₂ „ 0,1325 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₁₀ O ₂	Gefunden	
C	69,5	69,4	69,14
H	7,2	7,5	7,5

Die Säure ist ungesättigt, sie entfärbt in Sodalösung Kaliumpermanganat momentan und in Chloroformlösung allmählich die vier Atomen entsprechende Menge Brom.

Zur genauen Untersuchung reichte die uns zur Verfügung stehende geringe Menge der Substanz nicht aus, es erscheint uns aber immerhin nicht unwahrscheinlich, dass dieselbe eine Methylentetrahydrobenzoësäure, CH₂=C₆H₇-COOH, sein könnte.

Die analogen Versuche mit der trans-Hexahydro-*p*-diäthylbenzylaminocarbonsäure gaben ähnliche Resultate, wir erhielten das Jodmethylat als nicht krystallisationsfähigen, braunen Syrup und das Methylammoniumoxydhydrat beim Umkrystallisiren aus Alkohol und Essigäther ebenfalls in feinen Nadeln, die wir aber durch energische Behandlung mit Aetzkali bisher nicht in eine stickstofffreie Verbindung überzuführen vermochten.