

membran bestimmt. Verschiedene Bedingungen können die Transportgeschwindigkeit stark verändern. Werden durch Vitamin-E-Mangel dystrophisch gewordene Kaninchen mit ^{14}C -markierter α -Aminoisobuttersäure (AIB) injiziert, so gelangt diese Substanz viel schneller in die Muskelzellen und verläßt sie schneller als bei gesunden Tieren [9]. Diese Veränderungen im Aminosäuretransport treten schon sehr bald nach Beginn der Vitamin-E-freien Ernährung auf, noch ehe Dystrophiesymptome zu bemerken sind. Die Erhaltung des normalen Membrantransports scheint eine Primärfunktion des Vitamins E zu sein.

Über den Membrantransport von Peptiden ist noch sehr wenig bekannt. Versuche mit isotoopenmarkierten Peptiden natürlicher Aminosäuren werden dadurch sehr erschwert, daß die Peptide rasch hydrolysiert werden und die Aminosäuren an zahlreichen Stoffwechselreaktionen teilnehmen. Zur Vermeidung dieser Komplikationen wurden erstmals Peptide der unnatürlichen, nicht metabolisierbaren Aminosäuren AIB und 1-Aminocyclopentancarbonsäure (= Cycloleucin, CYL) verwendet [10]. Glycyl-AIB-L-alanin, Glycyl-CYL-L-alanin und Glycyl-CYL-L-valin wurden aus ^{14}C -AIB und ^{14}C -CYL

[9] J. F. Diehl, *Biochem. Z.* 337, 333 (1963).

[10] E. A. Young, D. O. Bowen u. J. F. Diehl, *Biochem. biophys. Res. Commun.* 14, 250 (1964).

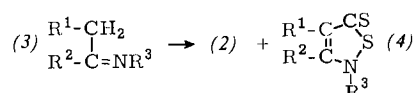
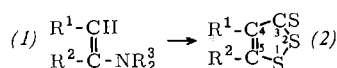
synthetisiert. Diese Peptide werden von *Lactobacillus casei* mehr als 10-mal so schnell angereichert wie freies Glycin. Der Peptidtransport befolgt eine Michaelis-Menten-Kinetik. Selbst wenn die Glycinkonzentration im Außenmedium 100-mal so hoch ist wie die Tripeptidkonzentration, wird die Tripeptidaufnahme nicht gehemmt. *L. casei* hat also Transportwege für Peptide, die von den Transportwegen für Aminosäuren verschieden sind. Die Aufnahme des AIB-Tripeptids, nicht jedoch die der beiden CYL-Tripeptide, wird durch Glycyl-glycyl-glycin kompetitiv gehemmt. Demnach haben diese Bakterien mehr als einen Transportweg für Peptide. Für die Spezifität des Tripeptidtransports ist die Natur der mittelständigen Aminosäure mitbestimmend.

Die freien Aminosäuren gelangen bei geringer Außenkonzentration durch aktiven Transport ins Zellinnere, bei hoher Außenkonzentration auch durch Diffusion. Im Gegensatz hierzu sind bei *L. casei* die Transportwege der untersuchten Peptide saturierbar und auch bei hoher Peptidkonzentration diffundieren die Peptide nicht [11]. Warum *L. casei* und andere Bakterien eine so außergewöhnliche Fähigkeit zur Peptidanreicherung besitzen, ist ungeklärt. Weitere Versuche sollen zeigen, ob auch Zellen höherer Organismen zum aktiven Transport unnatürlicher Peptide fähig sind. [VB 825]

[11] E. A. Young u. J. F. Diehl, unveröffentlichte Versuche.

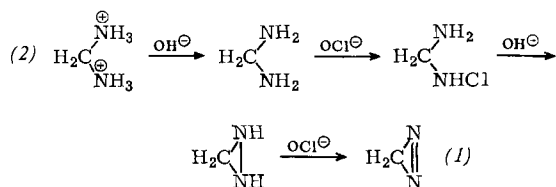
RUNDSCHAU

Die Synthese von Trithionen aus Enaminen, Schwefelkohlenstoff und Schwefel beschreiben R. Mayer, Peter Wittig, J. Fabian und R. Heitmüller. Bei Einwirkung von CS_2 und Schwefel auf Enamine (1) in einem polaren Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, entstehen exotherm bereits bei Raumtemperatur in Ausbeuten von 30–60 % Trithione (2). Abhängig vom Enamin-Typ erhält man mono- oder 4,5-disubstituierte Derivate. Abgespaltenes Amin wird als dithiocarbamidsaures NH_4 -Salz gebunden. Besonders gut reagieren



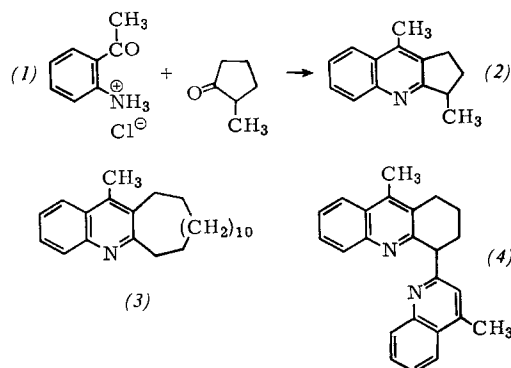
Enamine cyclischer Ketone. Präparativ wertvoll ist die Reaktion der Enamine substituierter Acetaldehyde, da hierbei 4-monosubstituierte Trithione erhalten werden. Trithion selbst wird aus Acetaldehyd-enamin gebildet. Die Synthesen verlaufen wahrscheinlich über nucleophile Addition des β -ständigen Enamin-C-Atoms an eine CS_2 -Doppelbindung, folgende Schwefelung und Cyclisierung. Ketimine (3) reagieren mit CS_2/S zu Trithionen und zu 1,2-Thiazolin-5-thionen (4), einem neuen heterocyclischen System. Anile geben ausschließlich (4). / *Chem. Ber.* 97, 654 (1964) / -Ma. [Rd 898]

Eine einfache Synthese des Cyclo-diazomethans gelang R. Ohme und E. Schmitz. Cyclo-diazomethan (1), der Stammkörper der Diazirine, bildet sich, wenn Methylendiaminsalze (2) unter Rühren bei 0–5 °C in eine NaOCl-Lösung eingetragen werden. (1) wird in einem Stickstoff-Strom fortgeführt, mit starker Natronlauge gewaschen, über Natronkalk ge-



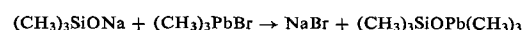
trocknet und bei –50 °C in absolutem Äther absorbiert. (1) entsteht in 26 % Ausbeute. Cyclo-diazomethan ist explosiv und sollte nie in unverdünnter Form gehandhabt werden. / *Chem. Ber.* 97, 297 (1964) / -Kr. [Rd 893]

Eine Verbesserung der Friedländer-Synthese gelang G. Kemper, P. Andratschke, D. Heilmann, H. Krausmann und M. Mietasch. Friedländer stellte substituierte Chinoline dar durch Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit Verbindungen, welche die $-\text{CO}-\text{CH}_2$ -Gruppierung enthalten. Den schlecht zugänglichen und instabilen o-Aminobenzaldehyd ersetzten



die Autoren durch das bequem erhältliche o-Aminoacetonphenon-hydrochlorid (1). Durch Umsatz von (1) mit Cyclanonon – ohne Lösungsmittel – entstehen beispielsweise (2), $K_p = 119^\circ\text{C}/0,45$ Torr, Ausbeute 65 % und (3), $F_p = 62,5$ bis 64°C , Ausbeute 75 %. 2-Acetyl-cyclohexanon kann mit beiden $-\text{CO}-\text{CH}_2$ -Gruppen reagieren. Mit 2 Mol (1) entsteht (4), $F_p = 85-86^\circ\text{C}$, Ausbeute 32 %. / *Chem. Ber.* 97, 16 (1964) / -Kr. [Rd 894]

Die Synthese von Hexaalkylplumbosiloxanen gelang erstmalig H. Schmidbaur und H. Hussek. Das Hexamethyl-Derivat entsteht schon bei Raumtemperatur in ätherischer Lösung nach



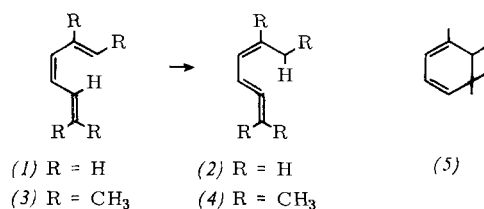
in 76-proz. Ausbeute, $K_p = 172^\circ\text{C}/720$ Torr (in trockener Inertgasatmosphäre). Analog wurden die beiden Trimethyltriäthyl-Derivate und das Hexaäthyl-Derivat dargestellt. Die

Alkylplumbosiloxane sind farblose, leichtbewegliche Flüssigkeiten von unerträglichem Geruch und hoher Toxizität. In Gegenwart von O₂ explodieren sie bei etwa 140 °C unter Ausstoßen schwarzer Bleiwolken. Die Verbindungen reagieren sehr schnell mit protonenaktiven Agentien, aber auch mit Säureanhydriden und -halogeniden. Wasserfreies AlCl₃ setzt sich unter normalen Bedingungen explosionsartig um, bei sehr tiefer Temperatur kann jedoch (CH₃)₃PbCl neben etwas (CH₃)₃SiCl und AlOCl gefaßt werden. / J. organometallic Chem. 1, 257 (1964) / -Kr. [Rd 985]

Den DNS-Abbau durch Cysteamin oder L-Cystein bei Zusatz von Metallkomplex-Bildnern oder Katalase untersuchten K. Berneis und M. Kofler. Cysteamin, das ein besseres Strahlenschutzmittel ist als L-Cystein, verändert die DNS-Struktur nicht. Dagegen bewirkt L-Cystein in wäßriger Lösung unter aeroben Bedingungen einen DNS-Abbau, der durch Äthylendiamintetraessigsäure oder Katalase wesentlich verstärkt wird. Aus Modellversuchen wird auf die Förderung der Autoxydation des Cysteins durch diese Agentien geschlossen. Es liegen somit die umgekehrten Verhältnisse vor wie beim DNS-Abbau durch H₂O₂, der durch Äthylendiamintetraessigsäure oder Katalase stark gehemmt wird. / Experientia 20, 16 (1964) / -Re. [Rd 909]

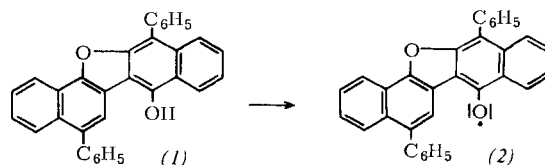
Pentafluorphenyl-Derivate von Übergangsmetallen wurden gleichzeitig und unabhängig von drei Arbeitsgruppen erhalten. F. G. A. Stone und Mitarbeiter setzten beispielsweise Mn(CO)₅Br in Äther mit LiC₆F₅ um und isolierten das weiße, kristalline Mn(CO)₅C₆F₅ in 29 % Ausbeute. Fe(CO)₄J₂ und LiC₆F₅ ergaben in 2 % Ausbeute F₅C₆Fe(CO)₄J, eine dunkelrote, an der Luft beständige Substanz, die bei 30 °C/10⁻³ Torr sublimiert. Ti(π-C₅H₅)₂Cl₂ und LiC₆F₅ setzen sich in 44 % Ausbeute zu (π-C₅H₅)₂Ti(C₆F₅)₂ um. M. D. Rausch gewann z. B. Mn(CO)₅C₆F₅ aus Mn(CO)₅Br und BrMgC₆F₅, ebenfalls in Äther, in 47 % Ausbeute. Aus BrMgC₆F₅ und (π-C₅H₅)Fe(CO)₂J in Äther entstanden goldgelbe Kristalle von (π-C₅H₅)FeC₆F₅(CO)₂ in 7 % Ausbeute. - R. B. King und M. B. Bisnette synthetisierten u. a. aus NaFe(CO)₂C₅H₅ und C₆F₅H das p-C₆F₄HFe(CO)₂C₅H₅ in 39 % Ausbeute. - Die Übergangsmetall-pentafluorphenyl-Derivate sind im allgemeinen thermisch und gegen Oxydation stabil. So ist das (π-C₅H₅)₂Ti(C₆F₅)₂ im Vakuum bis 110 °C beständig, während sich das Diphenyl-Derivat bei Zimmertemperatur in etwa einem Tag zersetzt. Die Stabilität der Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung wird durch die Fluor-Substitution erhöht, weil sich der Bindung eine Ionenbindung überlagert. / Chem. Engng. News 42, Nr. 6, S. 40 (1964) / -Kr. [Rd 915]

Lichtinduzierte Dien-Wanderungen beschreibt K. J. Crowley. Die bekannte reversible thermische Isomerisierung einiger Diene unter 1,5-H-Wanderung, die mit einer Dien-Wanderung gekoppelt ist, findet auch unter dem Einfluß von UV-Licht statt. 4-Methylpenta-1,3-dien, cis- und trans-2-Methylpenta-1,3-dien gehen bei UV-Bestrahlung in verdünnter ätherischer Lösung ineinander über, wobei die trans-Verbindung irreversibel zu 1,3-Dimethylcyclobuten photoisomerisiert (Ausbeute 21 %). Während längere Bestrahlung von 1-Cyclohexylbuta-1,3-dien in Äther 3-Cyclohexylcyclobuten (43 %) liefert, entsteht bei kurzer partiell das isomere Cyclohexylden-2-buten, das bei langer Lichteinwirkung ein Gemisch von Isomeren und Polymeren gibt. Hexa-1,3,5-trien (1) geht unter Dienwanderung in das Allen-Derivat Hexa-1,2,4-trien (2) über, allo-Ocimen (3) in das instabile Allen (4); Kp =



24 °C/0,45 Torr; 37 %. (4) wird durch 8 min langes Erhitzen auf 115 °C zu 90 % zu 4-cis,6-cis- und 4-cis,6-trans-allo-Ocimen isomerisiert. Bei Bestrahlung dieser Isomeren mit sichtbarem Licht in Gegenwart von Iod entsteht ein Gemisch von 4-trans,6-cis- und 4-trans,6-trans-allo-Ocimen. Erhitzen von (4) auf 270 °C (3 min) gibt (5) (78 %). Diese Dienwanderungen treten vielleicht bei der Biogenese natürlicher Allene ein. / Proc. chem. Soc. (London) 1964, 17 / -Ma. [Rd 921]

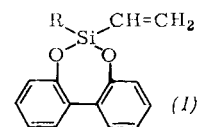
5,12-Diphenyl-7-oxyl-dinaphtho[1,2-b:2',3'-d]furan (2), ein neues stabiles Aroxylradikal, beschreiben D. Schulte-Frohlinde und F. Erhardt. Oxydation von (1) (erhalten aus 1-Hydroxy-4-phenylnaphthalin) mit PbO₂ in Benzol liefert das in Lösung grüne, kristallisierte schwarze Aroxylradikal (2), Fp ab 192 °C, Ausbeute 50 %. Das Präparat enthält nach Messungen der paramagnetischen Spinresonanz im Kristall ca.



15 % Radikal, in Lösung 90 %. Festes (2) ist gegen O₂ beständig. Im Dissoziationsgrad und in der O₂-Empfindlichkeit steht (2) zwischen Triphenylphenoxyl und Tri-tert. butylphenoxyl. (2) ist ein etwas besserer Radikalfänger als α,α-Diphenylpikrylhydrazyl. / Liebigs Ann. Chem. 671, 84, 88 (1964) / -Ma. [Rd 903]

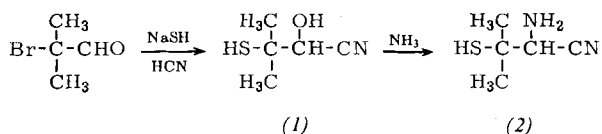
Die Abhängigkeit des molaren Extinktionskoeffizienten ε der DNS von dem Gehalt an Guanin und Cytosin untersuchten S. L. Bunch und B. V. Siegel. An neun DNS-Proben konnte gezeigt werden, daß ε_λ = 260 mμ eine lineare Funktion des Gehaltes an Guanin + Cytosin ist. Zur Berechnung der Hyperchromie werden Rekursionsformeln angegeben. Da die für Polyguanylsäure und Polycytidylsäure extrapolierten ε-Werte den ε-Werten von Guanylsäure und Cytidylsäure entsprechen, wird geschlossen, daß die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Guanin und Cytosin in der Doppelhelix nur schwach sind. / Experientia 20, 14 (1964) / -Re. [Rd 908]

Neuartige ringförmige Si-Monomere synthetisierte R. M. Ismail. Vinyltrichlorsilan oder Organovinylchlorosilane, 2,2'-Diphenol und aliphatische oder aromatische Hydroxy-Verbindungen reagieren in Ausbeuten von 60–87 % zu den Verbindungen (1). Diese zeigen erhöhte Wärmebeständigkeit



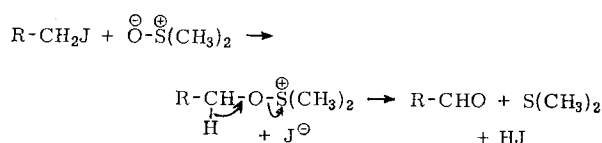
und eignen sich als Comonomere für die Herstellung hitzebeständiger Kunststoffe. Beispiele: (1), R = OC₈H₁₇, Kp = 203–204 °C/1,8 Torr; (1), R = OC₁₂H₂₅, Kp = 225–230 °C/0,7 Torr; (1), R = OC₆H₅, Kp = 172–174 °C/1 Torr; (1), R = OC₆H₄ (p) Cl, Kp = 185–187 °C/0,7 Torr. / Z. Naturforsch. 18b, 1124 (1963) / -Ma. [Rd 902]

Penicillaminitril synthetisierten erstmals I. Ugi und E. Böttner. α-Bromisobutyraldehyd reagiert mit NaSH und HCN in Methanol und anschließendem Zusatz von CH₂N₂ und 85-proz. Phosphorsäure zu α-Hydroxy-β-mercaptoisovaleronitril (1), Kp = 92–94 °C/4 Torr (Hydrochlorid), Ausbeute 88 %. Umsatz von (1) mit flüssigem NH₃ liefert Penicillaminitril, (α-Amino-β-mercaptoisovaleronitril) (2); Fp = 181 bis



182 °C (Hydrochlorid), Ausbeute 75 %. (2) reagiert mit Aldehyden und Ketonen unter Bildung von 4-Cyan-5,5-dimethylthiazolidinen. / *Liebigs Ann. Chem.* 670, 83 (1964) / –Ma. [Rd 901]

Die Oxydation aliphatischer Jodide mit Dimethylsulfoxyd zu Carbonylverbindungen gelang A. P. Johnson und A. Pelter. Primäre Alkyljodide, z. B. $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{J}$; $n = 5, 7, 11$ sowie 8-Jod-1-octen und 8-Jod-1-octin werden von Dimethylsulfoxyd bei 150 °C in 4 min mit Ausbeuten $\geq 64\%$ in die Aldehyde übergeführt. 2-Jodoctan ergibt unter diesen Bedingungen in einer Stunde 32 % Octan-2-on.

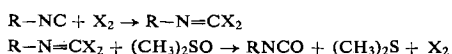


Diese Methode ist der Oxydation der Alkylchloride überlegen. Die Jodide werden aus den Chloriden durch Umsetzung mit festem NaJ in Aceton (Ausbeute $\geq 97\%$) erhalten. / *J. chem. Soc. (London)* 1964, 520 / –Re. [Rd 926]

Kryptonsäure und Bariumkryptat, die ähnliche Eigenschaften wie die entsprechenden Xenon-Verbindungen haben, erhielten A. G. Streng und A. V. Grosse. Bei der langsamen Hydrolyse von KrF_4 zwischen –30 und 0 °C entsteht in sehr geringer Ausbeute Kryptonsäure (2–3 Mol-%), die durch die Oxydation von KJ zu Jod nachgewiesen wurde. Andere Oxydationsmittel waren mit Sicherheit nicht anwesend. – Bei der Hydrolyse von KrF_4 in $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zwischen 0 und 5 °C bildet sich ein Niederschlag aus BaKrO_4 (Ausbeute 7 Mol-%) und BaF_2 . BaKrO_4 zersetzt sich erst oberhalb 50 °C. Das freigesetzte Kr wurde massenspektrometrisch nachgewiesen. / *Science (Washington)* 143, 242 (1964) / –Kr. [Rd 914]

Die Trifluormethyluracil-Synthese gelang C. Heidelberger, D. G. Parsons und D. C. Remy. 1.1.1-Trifluoraceton wurde über das Cyanhydrin, Cyanhydrinacetat, Trifluormethylacrylnitril und β -Brom- α -trifluormethylpropionamid in die β -Ureido-Verbindung umgewandelt. Durch Ringschluß zum 5.6-Dihydrouracil-Derivat, Bromierung und HBr-Abspaltung wurde Trifluormethyluracil in 9,15 % Gesamtausbeute erhalten. Es bildet weiße Nadeln vom Fp = 245–248 °C (Zers.). Durch Enzyme (aus *E. coli* B) wird es in 5-Trifluormethyl-2'-desoxyuridin (Fp = 186–189 °C) übergeführt. Dieses wirkt, in DNS eingebaut, mutagen auf Bakteriophagen, inhibiert in Nucleosid-Form die Thymidylat-Synthetase und inhibiert ferner das Wachstum des Adenocarcinoms 755 in Mäusen. / *J. med. Chem.* 7, 1 (1964) / –De. [Rd 927]

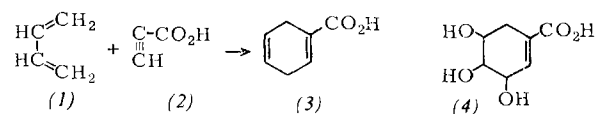
Eine neue Möglichkeit zur Oxydation von Isonitrilen zu Isoncyanaten geben H. W. Johnson jr. und P. H. Daughheter jr. an. Beim Erhitzen von Isopropylisonitril (aus Isopropylformamid durch Dehydratisierung mit p-Toluolsulfonylchlorid in Chinolin) mit der äquimolekularen Menge Dimethylsulfoxyd in siedendem Chloroform (24 Std.) in Gegenwart von 5 Mol-% Br_2 werden in ca. 80 % Ausbeute Isopropylisoncyanat und ca. die äquivalente Menge Dimethylsulfid gebildet. Ohne Halogenzusatz findet keine Reaktion statt, die wahrscheinlich als Kettenreaktion abläuft:



X_2 , das Brom und, weniger vorteilhaft, Jod oder Chlor sein kann, wird vom Isonitrildihalogenid vermutlich direkt auf ein anderes Molekül Isonitril übertragen. Phenylisonitril gibt analog Phenylisocyanat. Pyridin-N-oxd reagiert in Gegenwart von Halogen mit Isonitrilen gleichfalls unter Isoncyanat-Bildung. / *J. org. Chemistry* 29, 246 (1964) / –Ma. [Rd 922]

Für die elektrochemische Sauerstoff-Bestimmung haben E. Proksch und H. Bildstein eine neue Zelle entwickelt. Diese arbeitet nach einem der Polarographie ähnlichen Prinzip: Durch stationäre Diffusion des Sauerstoffs wird an einer Edelmetall-Kathode (zylindrisches Ag-Netz, gefüllt mit Ag-Wolle) ein der O_2 -Konzentration proportionaler Diffusionsgrenzstrom hervorgerufen. Das Kathodenpotential wird nicht variiert, sondern durch eine unpolarisierbare Anode (Cd/Ni) fest vorgegeben, derart, daß das Diffusionsgrenzstrom-Gebiet eingehalten wird. Die Ag-Kathode steckt in einem waagerechten, zur Hälfte mit 15-proz. KOH gefüllten Glasrohr; die Cd/Ni-Anode befindet sich in einem senkrechten Ansatz (zur Regeneration der Anode dient eine Pt-Hilfselektrode). Über die KOH-Lösung leitet man das zu untersuchende, wasserdampf-gesättigte Gas, welches bis zum Gleichgewicht oder nach einer gleichbleibenden Kinetik absorbiert werden muß. Der Zelle ist für Eichungen mit definierten O_2 -Mengen eine Elektrolysezelle vorgeschaltet. Von 0,1 ppm O_2 bis 600 ppm O_2 ist die Anzeige streng linear; legt man eine Eichkurve zugrunde, so kann man noch 1000 ppm O_2 bestimmen. Bei O_2 -Gehalten unter 100 ppm kann die Zelle monatelang unregeneriert betrieben werden. Die Empfindlichkeit beträgt bei 20 °C maximal 3 bis 4 $\mu\text{A/ppm O}_2$, bei einer Durchfließgeschwindigkeit zwischen 30 und 100 ml Gas/min. Bei 50 °C steigt die Empfindlichkeit etwa um den Faktor 4. Gegenüber ähnlichen älteren Zellen konnten Empfindlichkeit, Einstellungsgeschwindigkeit und Linearitätsbereich (bisher maximal 150 ppm) erheblich erhöht werden. Die leicht und billig gefertigte Zelle dient zur automatischen Überwachung von Gasreinigern und Gaskreisläufen (z. B. bei Kernreaktoren). Der geringen Kosten halber ist diese O_2 -Bestimmung gaschromatographischen und massenspektrometrischen überlegen. / *Österr. Chem.-Ztg.* 65, 41 (1964) / –Jg. [Rd 936]

Eine neue Synthese der Shikimisäure (4) beschreiben R. Grewe und J. Hinrichs. Butadien (1) und Propiolsäure (2) werden zu Cyclohexadiencarbonsäure (3) (Fp = 120 °C; Ausbeute 85 %) umgesetzt. Der Methylester (Kp = 98–99 °C/22 Torr; Ausbeute 97 %) wird in Ameisensäure mit Perhydrol in den trans-Dihydroxyester überführt (Fp = 97 °C; Ausbeute 85 %) und mit Acetanhydrid in Pyridin in 4,5-Diacetoxy-1-cyclohexen-1-carbonsäuremethylester umgewandelt (Fp = 61 °C;



Ausbeute 80 %). Dieses Diacetat wird in CCl_4 mit N-Bromsuccinimid umgesetzt und die 3-Bromverbindung durch Silberacetat und anschließende Verseifung mit methanolischer Kalilauge in Shikimisäure-methylester überführt. Auf einer Cellulosesäule wird der reine Ester (Fp = 172 °C; Ausbeute 20 %) von isomeren Verbindungen und nicht-bromiertem Dihydroxy-cyclohexensäure-methylester (Fp = 97 °C; Ausbeute 21 %) abgetrennt. Durch Verseifung erhält man die freie (\pm)-Shikimisäure (Fp = 190–191 °C). Über die Cyclohexyliden-Verbindung der Methylester werden die einzelnen Fraktionen gereinigt; außer reiner (–)-Shikimisäure wurden (\pm)-Shikimisäure, (\pm)-Epishikimisäure, Epishikimisäure und (\pm)-Isoshikimisäure isoliert. Die Cyclohexyliden-Verbindungen werden nahezu quantitativ in Dimethylformamid/Benzol in Gegenwart eines sauren Austauschers erhalten, wobei das gebildete Wasser durch einen Abscheider ständig entfernt wird. / *Chem. Ber.* 97, 443 (1964) / –W. [Rd 938]