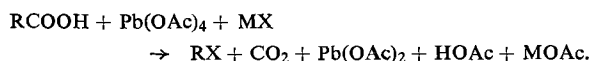


Die Prolinhydroxylierung auf der Stufe des mikrosomengebundenen Proteins wiesen *B. Peterkofsky* und *S. Udenfriend* nach. In einem zellfreien System aus Hühnerembryonen erscheint die Radioaktivität aus [^{14}C]-Prolin im Hydroxyprolin des Kollagens. Während radioaktives Prolin darin bereits nach sehr kurzer Inkubationszeit nachgewiesen werden kann, tritt radioaktives Hydroxyprolin erst nach etwa 30 min auf, wenn bereits 70 % des Prolins inkorporiert sind. Das System besteht aus Mikrosomen, einer löslichen Enzymfraktion, einem nichtenzymatischen Cofaktor, der noch nicht identifiziert werden konnte, und einem Wasserstoffdonator, z. B. Ascorbinsäure oder 2-Amino-4-hydroxydimethylpteridin. Die Prolinhydroxylase ist in der mikrosomalen Fraktion enthalten. Puromycin hemmt nur, wenn es zu Beginn der Inkubation zugegeben wird, nicht aber, wenn die 30-minütige Induktionsphase bereits abgeschlossen ist. / *Proc. nat. Acad. Sci. USA* 53, 335 (1965) / -Hö. [Rd 372]

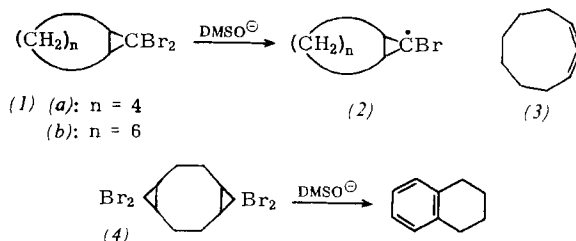
Eine neue Methode zur Umwandlung aliphatischer Säuren in die um ein C-Atom ärmeren Halogenalkane gibt *J. K. Kochi* an. Die Säuren werden dazu mit Metallhalogenid und Pb-Tetraacetat in siedendem Benzol (Acetonitril, Hexan/Benzol) unter N_2 erhitzt.



Mit LiCl und CaCl_2 verlaufen die Reaktionen in wenigen Minuten, während die in den organischen Lösungsmitteln unlöslichen KCl und NaCl längere Erhitzungszeiten erfordern. Die Decarboxylierung gelingt am schnellsten bei tertiären und sekundären Carboxylgruppen. Die Bildung von Methylchlorid aus Acetat ist hierbei unbedeutend. Säuren mit primären Carboxylgruppen geben gleichfalls hohe Chloralkan-Ausbeuten, daneben entsteht CH_3Cl . Maximale Pb-Tetraacetat-Verwertung erfordert einen Säureüberschuß. Das Metallhalogenid wird äquivalent dem Pb-Tetraacetat angewendet. Decarboxylierung zu Brom- und Jodalkanen gelingt mit Bromiden und Jodiden, womit jedoch Br_2 - und J_2 -Bildung parallel geht. Beispiele: Isobuttersäure \rightarrow Isopropylchlorid, 98 % Ausbeute (bezogen auf Pb-Acetat); Pivalinsäure \rightarrow tert. Butylchlorid, 72 %; Cyclobutancarbonsäure \rightarrow Cyclobutylchlorid, 98 %; Cyclohexancarbonsäure \rightarrow Cyclohexylchlorid, 100 %. / *J. Amer. chem. Soc.* 87, 2500 (1965) / -Ma. [Rd 344]

Die immunochemische Aktivität chymotryptischer Peptide aus Pottwal-Myoglobin prüften *M. J. Crumpton* und *J. M. Wilkinson*. Das Apomyoglobin wurde in einem Dialysierschlauch durch Chymotrypsin zerlegt, die Fragmente gleichzeitig abgetrennt. Als Test auf ihre immunochemische Aktivität diente die Hemmung der Fällung von Metmyoglobin und Apomyoglobin durch zwei Metmyoglobin-Antisera. Acht Fragmente wurden isoliert und gereinigt, ihre Position im Myoglobin wurde bestimmt. Zwei der Fragmente hemmten die Fällung von Met- und Apomyoglobin durch beide Antisera, fünf die von Apo- und/oder Metmyoglobin durch eines der Antisera, sechs die des Apomyoglobins durch eins oder beide Antisera. In keinem Fall konnte die Hemmwirkung eines der Fragmente über 15 % der Fällung erreichen; der Einsatz eines Gemischs aller Fragmente hatte eine maximale Hemmung von 80 % zur Folge. Diese Werte änderten sich auch nicht durch vorheriges Erhitzen der Fragmente auf 100 °C. Um 50 % der maximal möglichen Hemmung zu erreichen, war ein Fragmentüberschuß nötig, der um so höher war, je kleiner das Molekulargewicht des Fragments war, z. B. 80:1 für ein Fragment vom Molgewicht 793 gegenüber 12:1 für eins vom Molgewicht 2051. Dagegen sind allgemein für Haptene Verhältnisse von 2000:1 bis 3000:1 zur Erzielung von 50 % Fällungshemmung nötig. / *Biochemical J.* 94, 545 (1965) / -Hö. [Rd 320]

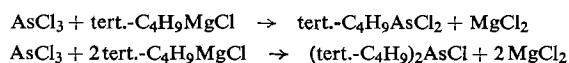
Die Enthalogenierung gem-Dibromcyclopropane durch das Natrium-methylsulfinylmethid untersuchten *C. L. Osborn*, *T. C. Shields*, *B. A. Shoulders*, *C. G. Cardenas* und *P. D. Gardner*. Da das Anion ein wirksames Nucleophil bei der Eliminierung von Brom ist, lag seine Anwendung zur Bildung von Carbenen aus gem-Dibromverbindungen nahe. 7,7-Dibrom-bicyclo[4.1.0]heptan (*1a*) mit überschüssigem Natrium-methylsulfinylmethid in Dimethylsulfoxyd gibt bei Raumtemperatur 72 % 7-Brombicyclo[4.1.0]heptan (*2a*),



und zwar vorwiegend die trans-Form. Reaktion von 9,9-Dibrom-bicyclo[6.1.0]nonan (*1b*) liefert analog in 2,5 Std. 71 % trans- und cis-9-Brom-bicyclo[6.1.0]nonan (*2b*). Mit einem Überschuß an Natriummethylsulfinylmethid geht (*2b*) in 4,5 Std. in 1,2-Cyclononadien (*3*) (66 %) über. 9,9-Dibrom-bicyclo[6.1.0]non-4-en gibt analog 1,2,6-Cyclononatrien (64 %), aus 5,5,10,10-Tetrabromtricyclo[7.1.0.0^{4,6}]decan (*4*) bildet sich Tetralin (40 %). / *Chem. and Ind.* 1965, 766 / -Ma. [Rd 327]

Konformation und Konfiguration komplizierter organischer Moleküle versuchen *O. Exner* und *V. Jehlička* durch Messung von Dipolmomenten aufzuklären. Um die beschränkte Aussagemöglichkeit des einen Zahlenwerts zu erweitern, werden jeweils die Dipolmomente einer unsubstituierten und einer p-Chlor- oder p-Nitro-substituierten Verbindung graphisch mit den aus Bindungsmomenten und -winkeln berechneten Dipolmomenten der einzelnen Konfigurationen und Konformationen verglichen. Die Methode wird an einigen einfacheren Beispielen (ω -Bromacetophenon, Phenyllessigsäure und Benzinmidsäure-äthylester) erprobt und in einer zweiten Arbeit hauptsächlich zur Ermittlung der räumlichen Struktur von Acylderivaten des Hydroxylamins (Benzhydroxamsäure und deren Chlorid, N,O-Dibenzoylhydroxylamin, Benzamidoxim und N,N-Diäthylbenzamidoxim) verwendet. / *Coll. checoslov. chem. Commun.* 30, 639, 652 (1965) / -Hz. [Rd 365]

Chlorarsine mit tert.-Butylgruppen erhielten *A. Tzschach* und *W. Deylig* in direkter Synthese bei der Umsetzung von AsCl_3 mit tert.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ in Äther unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in mehr als 50-proz. Ausbeute.



Die Substanzen sind farblose, im Vakuum destillierbare Flüssigkeiten, die sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln lösen. Mit LiAlH_4 in Diäthyläther bei -10 °C kann man die Chlorarsine zu den Arsinen reduzieren: tert.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{AsH}_2$ ($K_p = 65\text{--}67^\circ\text{C}$, Ausbeute 65 %); (tert.- C_4H_9)₂AsH ($K_p = 49\text{--}50^\circ\text{C}/16$ Torr, Ausbeute 41 %). Diese äußerst luftempfindlichen Flüssigkeiten lassen sich mit Lithiumphenyl zu den Lithiumarsiden metallieren. / *Z. anorg. allg. Chem.* 336, 36 (1965) / -La. [Rd 340]

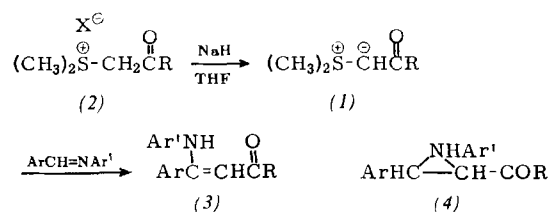
Polystyrole mit p-ständigen Vinyl- und Isopropenylgruppen stellten *D. Braun* und *H.-G. Keppler* her. Den beschriebenen Untersuchungen liegen Copolymerisate aus Styrol/p-(β -Bromäthyl)-styrol und Styrol/p-(α -Hydroxyisopropyl)-styrol zugrunde. - β -Bromäthyl-Gruppen gehen durch De-

hydrobromierung mit methanolischer Kalilauge bei 130 °C in Vinylgruppen über; aus α -Hydroxy-isopropyl-Gruppen entstehen durch Dehydratisierung mit Acetanhydrid bei 135 °C in p-Xylol Isopropenylgruppen. Auf Polymere aus diesen Styrolderivaten können radikalisch oder anionisch Vinylmonomere (z.B. Styrol) aufgefropft werden. Durch vernetzende radikalische Copolymerisation lassen sich Formkörper geringen Vernetzungsgrades herstellen, die keine Orientierungsdoppelbrechung aufweisen. Die Vicat-Temperatur für ein vernetztes Polystyrol aus einem Ansatz einer 5-proz. Lösung eines Polystyrols mit 11,3 Mol-% Vinylgruppen in Styrol betrug 95 °C, die eines unter gleichen Bedingungen hergestellten unvernetzten Polystyrols 87,5 °C. / Makromolekulare Chem. 82, 132 (1965) / -Hl. [Rd 321]

Die Reaktionsfähigkeit von Methacrylsäureestern bei der radikalischen Copolymerisation untersuchten J. C. Bevington und B. W. Malpass mit ^{14}C und ^3H . Die Polymerisationen wurden bei 60 °C mit Azoisobuttersäurenitril als Initiator durchgeführt. Die relative Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Polymethylmethacrylat-Radikal ist für die meisten Ester (Methylmethacrylat als Standard 1,00) größer als 1, und zwar ansteigend mit der Möglichkeit der Resonanzstabilisierung der Polymer-Radikale (Äthylmethacrylat 1,09, Phenylmethacrylat 1,79). Die Berechnung der Monomerkonstanten nach der Gleichung von Bamford [1] liefert Werte, die gut mit denen von Bamford und Jenkins [2] übereinstimmen. Die Änderung der Monomerreaktionsfähigkeit mit der Temperatur scheint bedeutungsvoll für eine Wachstumshemmung bei höheren Polymerisationstemperaturen zu sein. / European Polymer J. 1, 19 (1965) / -Hl. [Rd 322]

Die Resynthese des Insulins aus S-sulfurierten Insulin-A- und B-Ketten ist nach D. Yu-Cang und J. Rong-Qing mit einer Aktivität von 12 I. E./mg Protein, d.h. 50% der Aktivität kristallinen Insulins (!) möglich. Durch Spaltung mit Na_2SO_3 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in Gegenwart von Harnstoff erhältliche Insulin-A- und B-Ketten-S-Sulfonate sind durch Fällung bei pH = 6,4 (B-Kette) und durch Zonenelektrophorese (Cellulosepulver, pH = 7,0) (A-Kette) zu reinigen. Bei einem Mol-Verhältnis von A-:B-Kette = 1,5:1, Reduktion mit dem 28-fachen Überschuß Mercaptoäthanol bei pH = 5 (6 min.; 100 °C), Fällung und Waschen der reduzierten Insulinketten bei pH = 3,8 und anschließende Reoxydation (3–5 °C, pH = 10,6, Glycin-Puffer) sind die besten Rekombinationsausbeuten zu erzielen. / Scientia sinica 14, No. 2, (1965) / -De. [Rd 313]

Carbonyl-stabilisierte Sulfoniumylide (1) stellten A. J. Speziale, C. C. Tung, K. W. Ratts und A. Yao her. Die Verbindungen (1) werden durch Behandlung von Sulfoniumsalzen (2) mit NaH in Tetrahydrofuran erhalten. Reaktion mit Schiffsbasen führt zu (substituierten) β -Anilino-cinn-



(2) X = Halogen R = OC_2H_5 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

amamiden und -cinnamaten (3), die durch NMR-Spektren und Hydrolyseversuche charakterisiert wurden. Als Zwischenstufe der Bildung von (3) ist wahrscheinlich das Aziridin (4)

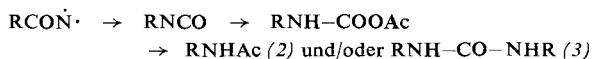
[1] C. H. Bamford, A. D. Jenkins u. R. Johnston, Trans. Faraday Soc. 55, 418 (1959).

[2] C. H. Bamford u. A. D. Jenkins, Trans. Faraday Soc. 59, 530 (1963).

anzunehmen. Die CO-stabilisierten Sulfoniumylide sind wertvolle nucleophile Verbindungen für Synthesen. / Abstracts 149. Meeting Amer. chem. Soc. 1965, 44 P / -Ma. [Rd 339]

n-Propanol steigert die virusinaktivierende Wirkung von Peressigsäure, wie M. Sprössig und H. Mücke fanden. Es fehlen schnell wirkende Desinfektionsmittel mit einem breiten Wirkungsspektrum. Peressigsäure hat neben bakteriziden und fungiziden Eigenschaften eine auffällige virusinaktivierende Wirkung. In 0,2-proz. Lösung, die 33% n-Propanol enthält, zeigte Peressigsäure nach 90 sec. bei Polioviren des Typs 1 eine Abnahme um den Faktor $\geq 10^4$. n-Propanol allein beeinflusst nach 240 sec. Einwirkung die Viren kaum, 0,2-proz. Peressigsäure allein zeigt nach 90 sec. erst eine Abnahme von $\approx 1:10$, nach 240 sec. erst $\approx 1:10^3$. Die Inaktivierung ist wohl in Gegenwart des Alkohols infolge des besseren Vordringens der Peressigsäure an den Wirkungsort erheblich beschleunigt. / Acta biol. med. german. 14, 199 (1965) / -De. [Rd 312]

Die Reaktion von Bleitetraacetat mit unsubstituierten primären Amiden führt zu Acylaminen, wie B. Acott und A. L. J. Beckwith fanden. Beim Umsatz eines primären Amids (1) in Benzol oder Benzol/Essigsäure mit Pb-Tetraacetat entsteht ein Gemisch aus Acylamin (2) und Dialkylharnstoff (3). Bei Benzamid versagt die Reaktion.

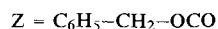
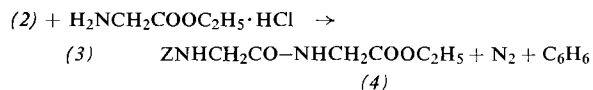
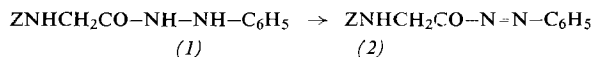


R = n-Butyl, 45%; Acylamin, 5% Dialkylharnstoff; Pentyl, 40/5; Cyclohexyl, 65/8; Heptadecyl, 61/9; Benzyl, 67/0; Decen-9-yl, 53/3; 24-Nor-5 β -cholanyl, 81/0. / Chem. Commun. (London) 1965, 161 / -Ma. [Rd 338]

Den bakteriellen Abbau der Isoprenoide klärten W. Seubert und E. Fass auf. Bei Geraniol und Farnesol ist der erste Schritt die Oxydation der Hydroxymethyl- zur Carboxygruppe, der zweite die Aktivierung zum β -Methyl-acyl-CoA. Dann wird die β -ständige Methylgruppe durch ein Biotinenzym carboxyliert, im vierten und fünften Schritt folgen die Wasseranlagerung an die α,β -ständige Doppelbindung und die Abspaltung von Essigsäure unter Bildung eines β -Keto-acyl-CoA. Dieses reagiert im sechsten Schritt nochmals mit CoA-SH und wird dabei in Acetyl-CoA und ein δ -Methyl-acyl-CoA gespalten, das in der Reaktionsfolge, die einer „Windung“ der Lynenschen Fettsäurespirale entspricht, um 2 C-Atome verkürzt wird. Damit ist der Ausgangspunkt der „Isoprenoid-Spirale“, ein β -Methyl-acyl-CoA-Derivat, wieder erreicht, und der Ablauf beginnt von neuem. Die Spirale endet beim Dimethyl-acyl-CoA, das nach dem Schema des Leucinabbaus Acetessigsäure und Acetyl-CoA liefert. Der Beweis dieses Abbauges gelang durch Charakterisierung des aus Geranyl-CoA gebildeten 7-Methyl-3-oxo-6-octenoyl-CoA als Dinitrophenylhydrazon des durch Thioesterspaltung und Decarboxylierung entstehenden Methylheptenons. / Biochem. Z. 341, 35 (1965) / -Hö. [Rd 317]

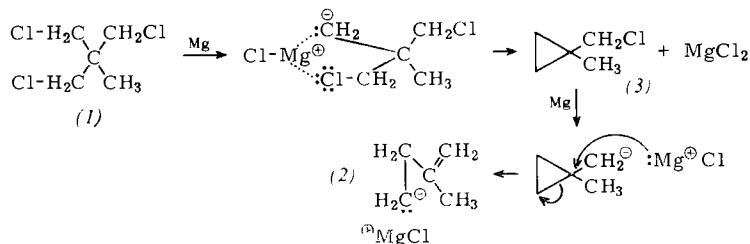
Die Rolle des Dicyandiamids bei der Peptidsynthese im Laufe der chemischen Evolution untersuchten G. Steinman, R. M. Lemmon und M. Calvin. Dicyandiamid, das unter primitiven Erdbedingungen aus HCN entstehen kann, vermag nicht nur Orthophosphat in Pyrophosphat, Glucose und Phosphorsäure in Glucose-6-phosphat und Adenosin und Phosphorsäure in Adenylsäure zu überführen, sondern auch in Gegenwart von HCl Alanin in Alanylalanin zu überführen. Die Ausbeute an Alanylalanin betrug nach 20-stündiger Inkubation bei 20 °C und pH = 2 im Dunkeln 1,2%; daneben wurden Spuren Alanylalanylalanin gefunden. Der Ablauf der Kondensation entspricht dem der Aminosäurepolymerisation durch Carbodiimide. / Science (Washington) 147, 1574 (1965) / -De. [Rd 314]

Dipeptide über substituierte aminosäurephenylhydrazide gewannen *H. B. Milne* und *W. Kilday*. Die Hydrazide lassen sich in Dichlormethan mit N-Bromsuccinimid zu den sehr unbeständigen, roten N-Acyl- α -aminosäurephenyldiimiden oxydieren (wobei man zweckmäßig im Dunkeln arbeitet). Solche Diimide acylieren nucleophile Partner, z. B. Wasser, Alkohol oder Anilin, in heterolytischer Reaktion unter Austritt von N_2 und Benzol zu den freien N-Acylaminosäuren, deren Estern bzw. Amid. Mit Aminosäureestern erhält man Dipeptidester (40,5–71,4% Ausbeute). Beispiel: Carbobenzoxycylphenylhydrazid (1) wird zum Diimid (2), Fp = 61 bis 62°C, oxydiert (83%), das mit einer Lösung von Glycinäthylesterhydrochlorid (3) und Triäthylamin in Dichlormethan Carbobenzoxycylglycylglycinäthylester (4), Fp = 80–81°C, liefert (Ausb. 61%).



Bei optisch aktiven Aminosäuren wird eine geringe Racemisierung beobachtet. – Die instabilen Diimide brauchen nicht isoliert zu werden. Die Kupplungsreaktion kann man auch spektralphotometrisch verfolgen (Verschwinden der roten Farbe). / *J. org. Chemistry* 30, 64 (1965) / –Bi. [Rd 299]

Polymetallophile Verbindungen reagieren an mehreren Stellen des Moleküls direkt mit Metallen und bilden dabei organometallische Verbindungen. *E. L. McCaffery* und *S. W. Shalaby* synthetisierten als Beispiel für diesen Verbindungstyp 2-Methyl-2-chlormethyl-1,3-dichlorpropan (1) aus der entsprechenden Trihydroxyverbindung mit Thionylchlorid und Pyridin. Mit 2 Mol Mg pro Mol (1) bildet sich aus (1) unter Umlagerung die Grignardverbindung (2), deren Reaktionen mit CO_2 , Wasser, Benzonnitril und Phenylisocyanat die erwarteten Produkte liefern. Die Umlagerung (1) \rightarrow (2) läuft

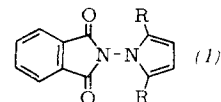


wahrscheinlich über ein Cyclopropanderivat (3) ab. / *J. organometallic Chem.* 3, 101 (1965) / –Kr. [Rd 308]

Die Wechselwirkungen zwischen den Lactat-dehydrogenase-Untereinheiten studierten *N. O. Kaplan* et al. Das Auftreten der fünf Lactat-dehydrogenase(LDH)-Isoenzyme erklärt man heute mit dem Aufbau der LDH aus vier Untereinheiten, von denen es zwei Arten mit verschiedener Ladung gibt. Da fünf Kombinationen möglich sind, kommen so fünf Isoenzyme mit verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit bei der Elektrophorese zustande. Die Mischung zweier Isoenzyme verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit, auch aus verschiedenen Quellen, führt bei wiederholtem Einfrieren und Auftauen der Lösung zu einer Neukombination der Untereinheiten, wodurch neue Isoenzymbanden auftreten (Hybridisierung). Die Hybridisierung ist gebunden an die Anwesenheit von Orthophosphat plus Halogenid oder Thiocyanat. Dabei wird eine Abstufung der Aktivität in der Reihenfolge SCN^- , $\text{J}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > > \text{F}^-$ beobachtet. Phosphat kann nicht durch Arsenat, Pyrophosphat oder Sulfat ersetzt werden. Inaktivierung des Enzyms während des Prozesses wird durch DPN, DPNH oder Acetylpyridin-DPNH verhindert. Acetylpyridin-

DPNH tritt dabei als Hemmstoff der Hybridisierung auf. Die Dissoziationen und Neukombinationen der Untereinheiten sind vermutlich mit Konformationsänderungen verbunden. Hybridisierungen zwischen LDH-Isoenzymen verschiedener Herkunft unter voller Erhaltung der Enzymaktivität sind möglich, z. B. aus Huhn und Rind, Rind und Katzenhai, Huhn und Katzenhai. Die LDH-Untereinheiten aus diesen Spezies müssen demnach sehr ähnlich sein. / *Biochemistry* 4, 271 (1965) / –Hö. [Rd 306]

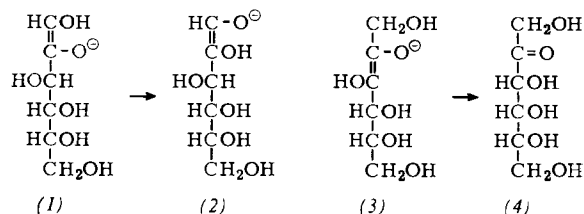
N-Aminophthalimid für eindeutig verlaufende Synthesen von N-Aminopyrrolen verwendet *R. Epton*. Die Phthaloylgruppe des Reagens ist leicht abzuspalten. N-Aminophthalimid liefert bei Kondensation mit Acetonylaceton in heißem Eisessig N-Phthalimido-2,5-dimethylpyrrol (1), Fp = 184–184,5°C,



Ausbeute 96%, dessen Hydrazinolyse N-Amino-2,5-dimethylpyrrol, Fp = 51–52°C, 65%. Kondensation von N-Aminophthalimid und 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran ergibt N-Phthalimidopyrrol, Fp = 223–224°C, 40%, das N-Aminopyrrol, Kp = 174–174,5°C/750 Torr, 70% liefert. / *Chem. and Ind.* 1965, 425 / –Ma. [Rd 287]

Stabile Kolloide von Übergangsmetallen im nullwertigen Zustand lassen sich nach *G. Henrici-Olivé* und *S. Olivé* in Äthern (Tetrahydrofuran, Dimethoxyäthan) durch langsame Zugabe von Lösungen des VCl_3 , CrCl_3 , MnBr_2 , FeCl_3 , CoCl_2 oder NiBr_2 zu Alkali-Naphthalid-Lösungen (Reduktionsmittel!) unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss herstellen. Der kolloidale Zustand wurde für Fe und Co durch den schwachen Ferromagnetismus bewiesen. Die Kolloide sind negativ geladen. Die Systeme Übergangsmetall-Kolloid/organisches Halogenid (z. B. CCl_4) eignen sich als Initiator für Radikalpolymerisationen, z. B. für die Polymerisation von Methacrylsäure-methylester oder Styrol. Der formale radikalbildende Schritt ist: $\text{M} + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{M}^+\text{Cl}^- + \cdot\text{CCl}_3$. / *Chimia* 19, 46, 47 (1965) / –Ma. [Rd 248]

Dicyclohexyl-carbodiimid als neues Reagens zur Epimerisierung und Isomerisierung von Zuckern in neutraler Lösung verwendeten *S. Passeron* und *E. Recondo*. Beim Erhitzen von D-Fructose in wasserfreiem Methanol mit Dicyclohexylcarbodiimid entsteht ein Gemisch von Glucose, Mannose und D-Psicose (4), ((4) in 25-proz. Ausb.). Das Diimid als Brønsted-Base deprotoniert vermutlich Fructose zum Anion (1), das zum Anion (2) isomerisiert und dann im Gleichgewicht mit Glucose und Mannose steht. Psicose (4) könnte analog



aus dem Anion (3) entstehen. D-Galaktose liefert analog, neben wenig Sorbose, als Hauptprodukt D-Tagatose. / *J. chem. Soc. (London)* 1965, 813 / –Ma. [Rd 255]