

Bausteine ($x = 2, 3$) unter Berücksichtigung der Metall – Metall-Bindungen betrachtet: Während Nb(3) eine 18-Elektronenkonfiguration besitzt und somit keines weiteren Koordinationspartners bedarf, sind die beiden $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_2$ -Fragmente [Nb(1) bzw. Nb(2)] als 16-Elektronen-Spezies koordinativ ungesättigt. Hier bietet sich nun die sterisch verfügbare Nb(3) – CO-Gruppe an und verhilft als zweifache Donor-Brücke diesen Elektronenmangelzentren zur Absättigung. In dieser Funktion sehen wir die molekulare Ursache der Ligand-Verbrückung in (5). Der Befund, daß die Winkel Nb(1) – C(33) – Nb(2) sowie Nb(1) – O(33) – Nb(2) ca. 90° betragen, ist kein Zufall und ein Hinweis darauf, daß der CO-Ligand über seine beiden orthogonalen π -Systeme mit Nb(1) und Nb(2) in gleichstarke Wechselwirkung tritt, insgesamt also formal als 6-Elektronendonator fungiert.

Arbeitsvorschrift^[11]:

Eine Lösung von 2.70 g (10 mmol) (4)^[1] in 250 ml *n*-Hexan wird in einem thermostatisierbaren Schlenk-Rohr (DURAN; Hg-Überdruckventil) bei $+18^\circ\text{C}$ mit Sonnenlicht bestrahlt (Kühlsole CH_3OH , HAAKE KT 33) – je nach Lichtintensität zwischen 15 und 80 h. Unter langsamer CO-Entwicklung scheiden sich tiefschwarze, metallisch glänzende Nadeln ab, die gelegentlich von der Gefäßwand entfernt werden müssen. (Bei der Photolyse in herkömmlichen Tauchlampenapparaturen unter Verwendung einer Hg-Hochdrucklampe – z. B. TQ 150, Original Hanau – haben wir keine kristallinen Produkte erhalten.) Die Kristalle werden mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 1.45–1.83 g (65–82%); Zers. $> \text{ca. } 100^\circ\text{C}$ unter teilweiser Bildung von (4); mäßig löslich in Diethylether, sehr gut löslich in Dichlormethan und Tetrahydrofuran (braune, luftempfindliche Lösungen).

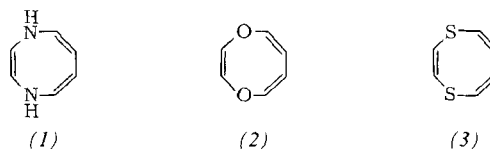
Eingegangen am 19. Juli,

in geänderter Fassung am 1. August 1979 [Z 354]

1,4-Dihydro-1,4-diazocin und *N,N'*-Disubstitutionsprodukte – eine rationelle Synthese

Von Hans-Josef Altenbach, Hartmut Stegelmeier, Monika Wilhelm, Burkhard Voss, Johann Lex und Emanuel Vogel^[*]

1,4-Dihydro-1,4-diazocin (1) und die 1,4-Diheterocine (2) und (3) – mit dem Cyclooctatetraen-Dianion isoelektronische achtgliedrige Heterocyclen – interessieren als potentielle 10π -Aromaten unter theoretischen^[1] sowie synthetischen Aspekten. Zur Herstellung von (1)–(3) und Derivaten bietet sich die intramolekulare Retro-Diels-Alder-Reaktion von *syn*-Benzoldiimin^[2], -dioxiden^[3] bzw. -bisepisulfiden^[4] an. Tatsächlich konnten auf diesem Wege das 1,4-Dioxocin (2), das sich als eine olefinische Verbindung erwies^[3a, b], sowie einige *N,N'*-Derivate von (1), darunter die als Aromat formulierte Dimethylverbindung (12)^[2], erhalten werden.



Eine rationelle Synthese der Stammverbindung (1), ihres Dikaliumsalzes (10) sowie einiger ihrer *N,N'*-Derivate mit dem Bismethansulfonat (8) von *syn*-Benzoldiimin als Zwischenstufe wird hier beschrieben^[5].

syn-Benzoldioxid (4)^[3b, c] erfährt bei der Umsetzung mit Natriumazid in Methanol in Gegenwart von Magnesiumchlorid die erwartete regioselektive Öffnung der beiden Oxiranringe unter Bildung des Diazids (5) [Fp = $59\text{--}60^\circ\text{C}$ (Ether/Pentan), Ausb. 79%]^[6]. Die Umwandlung von (5) in (6), die mit üblichen Reduktionsmitteln nicht gelang, konnte mit Triphenylphosphan in ammoniakalischem Methanol/Pyridin^[7] bewirkt werden. Das in organischen Solventien schwerlösliche (6) wurde als Rohprodukt mit Methansulfonylchlorid in Pyridin weiter zum Tetrakis-methansulfonat (7) umgesetzt. Durch Chromatographie an Silicagel (Aceton) isoliertes (7) [Fp = $218\text{--}219^\circ\text{C}$ (Zers.) (Methanol), Ausb. 40% bezogen auf (5)] reagiert mit 5proz. methanolischem Kaliumhydroxid unter zweifachem Aziridin-Ringschluß zu (8) [Fp = 157°C (Dichlormethan/Ether), Ausb. 83%], das sich beim Erhitzen in Aceton (2 h) vollständig in das valenzisomere Bismethansulfonat (9) umlagert [Fp = 157°C (Dichlormethan), Ausb. 94%]. Die Reaktion von (9) mit Kalium in flüssigem Ammoniak führte unter reduktiver Eliminierung der Mesylgruppen zu einem schwerlöslichen, salzartigen Produkt, bei dem es sich nach den NMR-Spektren um das Dikaliumsalz (10) von (1) handelt^[8]. (10) lieferte mit Methanol in 74% Ausbeute [bezogen auf (9)] die Stammverbindung (1) [mit Kalium in flüssigem Ammoniak wieder in (10) rückwandelbar], während es mit Elektrophilen wie Chlortrimethylsilan, Methyljodid und Chlorameisensäuremethylester ebenfalls glatt die entsprechenden *N,N'*-disubstituierten 1,4-Dihydro-1,4-diazocine ergab [(11): Fp = 113°C (Pentan), Ausb. 70%; (12)^[2]: farblose Flüssigkeit, Kurzwegdestillation bei $60^\circ\text{C}/1$ Torr, Ausb. 75%; (13)^[2]: Fp = 80°C (Ethanol), Ausb. 73%].

(1) ist in Lösung sehr sauerstoffempfindlich und wird deshalb am besten durch Sublimation ($60^\circ\text{C}/1$ Torr) gereinigt: farblose Kristalle, Fp = $196\text{--}198^\circ\text{C}$ (in evakuierter Kapillare; Erhitzen an der Luft führt zur Zersetzung in weitem Temperaturbereich). Interessanterweise zeigt (1) weder säure- noch

[1] Metallocarbonyl-Synthesen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: W. A. Herrmann, H. Biersack, Chem. Ber., im Druck.

[2] A. A. Hock, O. S. Mills, Acta Crystallogr. 14, 139 (1961).

[3] F. A. Cotton, Progr. Inorg. Chem. 21, 1 (1976) und zit. Lit.; F. A. Cotton, B. A. Frenz, L. Kruczynski, J. Am. Chem. Soc. 95, 951 (1973); F. A. Cotton, J. M. Troup, ibid. 96, 1233 (1974); F. A. Cotton, L. Kruczynski, B. A. Frenz, J. Organometal. Chem. 160, 93 (1978).

[4] R. J. Klingler, W. M. Bulter, M. D. Curtis, J. Am. Chem. Soc. 100, 5034 (1978) und zit. Lit.; K. S. Wong, W. R. Scheidt, J. A. Labinger, Inorg. Chem. 18, 1709 (1979); M. P. Brown, A. N. Keith, L. J. Manojlović-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, K. R. Seddon, Inorg. Chim. Acta 34, L 223 (1979).

[5] W. D. Jones, M. A. White, R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 100, 6770 (1978).

[6] E. L. Muetterties, Science 196, 839 (1977); Pure Appl. Chem. 50, 941 (1978).

[7] L. N. Lewis, K. G. Caulton, Inorg. Chem., im Druck; J. C. Huffman, L. N. Lewis, K. G. Caulton, ibid., im Druck, zit. Lit.

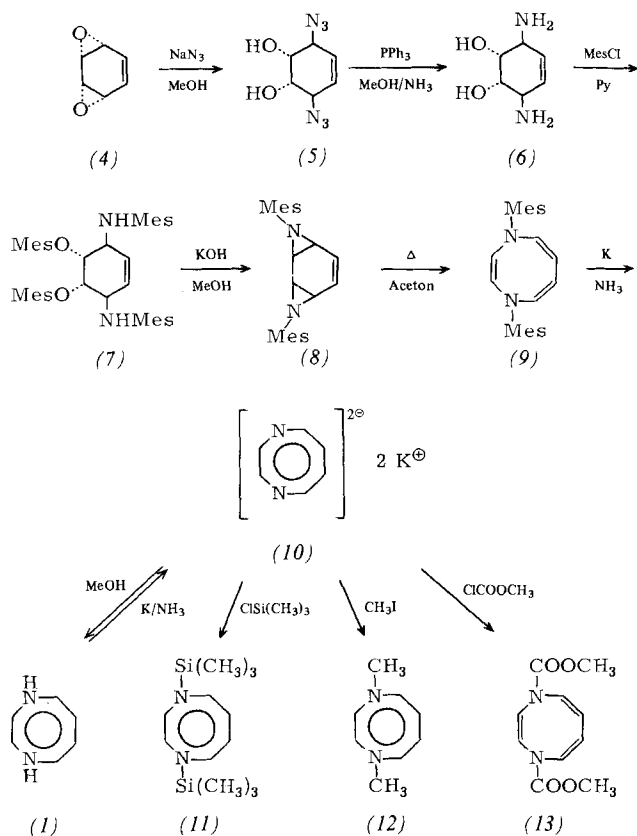
[8] W. A. Herrmann, J. Plank, Chem. Ber. 112, 392 (1979).

[9] ¹H-NMR ([D₆]-Aceton, $+33^\circ\text{C}$, TMS int.): $\tau_{\text{C}_5\text{H}_5} = 4.34, 4.48$, Int. 1:2. – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, $+32^\circ\text{C}$, TMS int., 20% ¹³CO-Anreicherung): $\delta_{\text{C}_5\text{H}_5} = 95.26, 94.40$; $\delta_{\text{CO}} \approx 247$ (breit). – IR: 1993 w, 1973 vs, 1952 w, 1934 m, 1907 s [ν_{CO} ; Cyclohexan]; 1982 s-vs, 1961 vs, 1947 vs, 1915 vs, 1885 s, 1850 s-vs, 1838 s, 1330 w-m [ν_{CO} ; KBr].

[10] Verbindung (5) kristallisiert bei der Synthese aus *n*-Hexan in der Raumgruppe $\text{C}_{2h}^2\text{-P2}_1/\text{c}$ mit $a = 1717.0(8)$, $b = 775.2(4)$, $c = 1876.0(8)$ pm, $\beta = 117.57(3)^\circ$, $Z = 4$. 3253 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe wurden mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Siemens) gemessen ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $4.36^\circ \leq 2\theta \leq 57.94^\circ$) und in der üblichen Weise korrigiert. $R_F = 8.4\%$. – Präparative, spektroskopische und röntgenographische Details: M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, W. A. Herrmann, H. Biersack, J. Am. Chem. Soc., im Druck.

[11] N₂-Schutz und wasserfreie Lösungsmittel.

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. H.-J. Altenbach, Dipl.-Chem. H. Stegelmeier, Dipl.-Chem. M. Wilhelm, cand. chem. B. Voss, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41



alkalikatalysiert eine prototrope Verschiebung, obwohl die Umwandlung einer Enamin- in eine Imin-Struktur im Normalfall mit einem Energiegewinn (10–14 kcal/mol) einhergeht; dieser Befund, der eine Verwandtschaft von (1) mit Pyrrol und Azonin^[9] nahelegt, ist als chemisches Indiz dafür zu werten, daß man es mit einem 10 π -Aromaten zu tun hat.

Aus den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von (1) und seinen Derivaten (vgl. Tabelle 1) ergeben sich für die Klärung des Aromatizitätsproblems folgende Anhaltspunkte: Die Verbindungen (1), (11) und (12), bei denen die freien Elektronenpaare der N-Atome zur Delokalisierung in den Ring verfügbar sind, weisen – im Sinne eines solchen Ladungstransfers – für alle Ringkohlenstoffatome ¹³C-Resonanzen bei relativ hoher Feldstärke auf. Parallel hierzu beobachtet man bei (1), (11) und (12) einander angeglichenene, relativ große vicinale Kopplungskonstanten J_{56} und J_{67} , was darauf hindeutet, daß nicht nur der β -Effekt der Heteroatome im Spiel ist^[3a, b], sondern auch ein teilweiser Ausgleich der Bindungsordnungen im Dienteil stattgefunden hat. Außerdem sind die Resonanzen der Ringprotonen als diamagnetisch verschoben anzusehen, wie schon *Prinzbach et al.*^[2] im Falle von (12) feststellten [Vergleich mit 1,4,7-Trimethyl-1H-4,7-dihydro-1,4,7-triazonin und dem [b]Benzoderivat von (12)].

Diese Befunde lassen sich auf einen gemeinsamen Nenner bringen, wenn man annimmt, daß in (1), (11) und (12) – nicht hingegen in den Derivaten (9) und (13) mit Elektronenacceptorsubstituenten – eine cyclische 10 π -Elektronen-delokalisation gegeben ist. In Analogie zu den Verhältnissen bei den Azoninen^[9] erscheint es daher plausibel, die 1,4-Dihydro-1,4-diazocine in Abhängigkeit von der Natur der Substituenten am Stickstoff in aromatische und olefinische Spezies zu unterteilen.

Für eine derartige Unterscheidung spricht nicht zuletzt auch die Beobachtung, daß die UV-Spektren von (1) [(Acetonitril) $\lambda_{\text{max}} = 262 \text{ nm}$ ($\epsilon = 9000$)], (11) und (12) dem des Cyclooctatetraen-Dianions ähneln, die von (9) und (13) dagegen eher dem des 1,3,6-Cyclooctatriens.

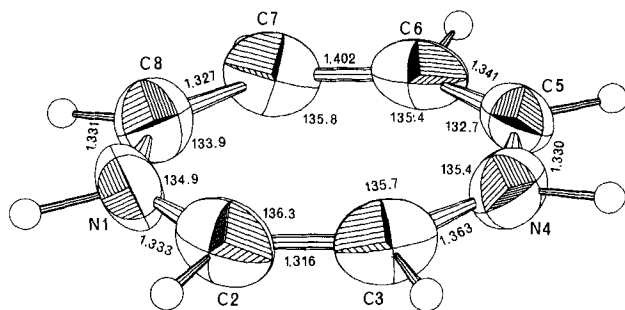


Abb. 1. Struktur von 1,4-Dihydro-1,4-diazocin (1) im Kristall. Die Bindungslängen [Å] und -winkel [°] beziehen sich auf eines der vier unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Die entsprechenden Werte der drei anderen Moleküle weichen davon nicht signifikant ab.

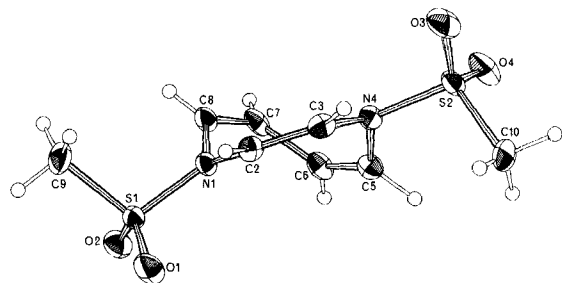


Abb. 2. Struktur von *N,N'*-Bis(methansulfonyl)-1,4-dihydro-1,4-diazocin (9) im Kristall. Bindungslängen und -winkel: N1 C2 1.426, C2 C3 1.323, C3 N4 1.418, N4 C5 1.429, C5 C6 1.327, C6 C7 1.436, C7 C8 1.316, C8 N1 1.453 Å; N1 C2 C3 128.4, C2 C3 N4 128.4, C3 N4 C5 123.2, N4 C5 C6 123.3, C5 C6 C7 124.8, C6 C7 C8 127.4, C7 C8 N1 123.2, C8 N1 C2 123.3°.

Die auf chemische und spektroskopische Eigenschaften gestützten Aussagen zur π -Elektronenstruktur der 1,4-Dihydro-1,4-diazocine konnten durch Röntgen-Strukturanalysen von *J. Lex* an (1) (Abb. 1), (9) (Abb. 2) und (11) untermauert werden^[10]. Dem postulierten aromatischen Charakter entsprechend besitzen die Verbindungen (1) und (11)^[11] ein planares Ringgerüst – maximale Abweichung der Atome

Tabelle 1. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der 1,4-Dihydro-1,4-diazocine.

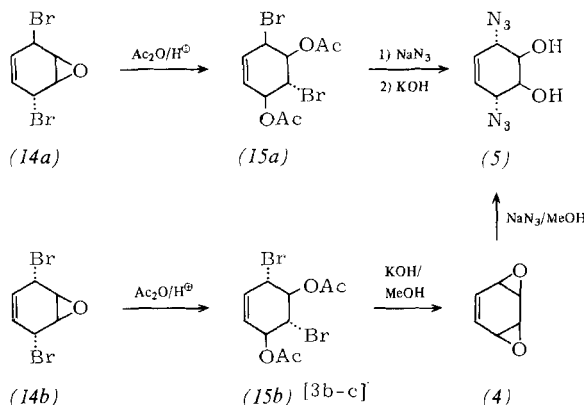
Verb.	¹ H-NMR ([D ₆]-Aceton, TMS int., δ)			Kopplungskonstanten [Hz] [a]				¹³ C-NMR ([D ₆]-Aceton, TMS int., δ) [b]		
	H-2,3	H-5,8	H-6,7	J_{56}	J_{67}	J_{57}	J_{58}	C-2,3	C-5,8	C-6,7
(1)	6.15	6.71	5.68	10.38	10.85	0.25	0.41	97.5	112.1	91.7 [c]
(11)	6.19	6.70	5.67	10.49	10.89	0.07	0.25	102.3	115.9	95.6
(12)	5.85	6.45	5.52	10.62	11.19	0.13	0.43	103.1	117.5	93.0
(9)	6.44	6.76	5.90	9.82	7.06	-0.75	0.47	107.3	121.1	111.2
(13)	6.12	34	5.96	8.96	4.75	-1.26	0.34	113.1	127.1	117.5

[a] Für die exakte Spektralanalyse danken wir Dr. *H. Schmickler*. [b] Zuordnung aus den nicht ¹H-entkoppelten Spektren. [c] Für die Existenz von *syn*-Benzoldiimin im Gleichgewicht mit (1) ergaben sich bisher keine Hinweise.

von der mittleren Ringebene 0.02 Å –, während das als Olefin aufgefaßte (9) in einer Twist-Konformation vorliegt [Mittelwert der Ring-Bindungswinkel bei (1) und (11) bzw. bei (9): 135 bzw. 125°]. Beim Übergang von (9) zu (1) und (11) läßt sich ein Trend zur Angleichung der Bindungslängen im 1,4-Dihydro-1,4-diazocin-System erkennen^[12], doch ist dieser nicht so stark ausgeprägt, wie man angesichts der Einebnung des Ringes hätte erwarten können.

Eingegangen am 12. März,
in geänderter Fassung am 5. Juli 1979
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z. 335 a]

- [1] B. A. Hess, L. J. Schaad, J. Am. Chem. Soc. 95, 3907 (1973); S. Inagaki, Y. Hirabayashi, *ibid.* 99, 7418 (1977).
[2] H. Prinzbach, M. Breuninger, B. Gallenkamp, R. Schwesinger, D. Hunkler, *Angew. Chem.* 87, 350 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 348 (1975).
[3] a) E. Vogel, H.-J. Altenbach, D. Cremer, *Angew. Chem.* 84, 983 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 935 (1972); b) H.-J. Altenbach, E. Vogel, *ibid.* 84, 985 (1972) bzw. 11, 937 (1972); c) E. Vogel, H.-J. Altenbach, E. Schmidbauer, *ibid.* 85, 862 (1973) bzw. 12, 838 (1973); d) zu einem natürlich vorkommenden *syn*-Benzoldiooxid/1,4-Dioxocin-System siehe D. B. Borders, J. E. Lancaster, *J. Org. Chem.* 39, 435 (1974).
[4] E. Vogel, E. Schmidbauer, H.-J. Altenbach, *Angew. Chem.* 86, 818 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 736 (1974). – Die erste Synthese eines einfachen 1,4-Dithiocins, des 6-Acetoxy-Derivats, erfolgte über eine Achrting-Vorstufe. Die Verbindung ist nicht planar und hat keinen aromatischen Charakter: H. J. Eggelte, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* 33, 2151 (1977); H. J. Eggelte, F. Bickelhaupt, B. O. Loopstra, *ibid.* 34, 3631 (1978).
[5] Über eine unabhängige Synthese von (1) berichten M. Breuninger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, H. Fritz, H. Prinzbach, J. J. Daly, P. Schönholzer, *Angew. Chem.* 91, 1030 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, Nr. 12 (1979).
[6] (5) ist auch aus (15a) [3b, c] durch Reaktion mit Natriumazid in 2-Methoxyethanol bei 100°C und Verseifung des gebildeten Acetats mit methanolischem Kaliumhydroxid erhältlich (Ausb. 79%). Dieser zusätzliche Weg zu (5) wertet die Synthese von (1) und seiner *N,N'*-Disubstitutionsprodukte entscheidend auf, da nunmehr beide durch NBS-Bromierung von 1,2-Epoxy-4-cyclohexen entstehenden Stereoisomere (14a) und (14b) genutzt werden können:



Die Umwandlung von (5) in (1) (über *syn*-Benzoldiimin) durch Reaktion mit Phosphanen [Y. Ittah, Y. Sasson, I. Shahak, S. Tsaroom, J. Blum, *J. Org. Chem.* 43, 4271 (1978)] ist möglich, erwies sich in unseren Händen jedoch nicht als praktischer Weg.

- [7] L. Horner, A. Gross, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 591, 117 (1955); W. S. Mungall, G. L. Greene, G. A. Heavner, R. L. Letsinger, *J. Org. Chem.* 40, 1659 (1975).
[8] ¹H-NMR [(CD₃)₂SO]: δ = 6.16 (s, H-2,3), 6.70 und 5.34 (AA'XX'-System mit J_{56} = 9.29, J_{67} = 10.70, J_{57} = 0.47, J_{58} = 0.29 Hz, H-5,8 und H-6,7); ¹³C-NMR [(CD₃)₂SO]: δ = 99.8 (C-2,3), 112.0 (C-5,8) und 90.3 (C-6,7). Die relativ geringen Unterschiede dieser Daten im Vergleich zu denen der Stammverbindung (1) deuten darauf hin, daß sich bei (10) die Schwerpunkte der negativen Ladung an den beiden Stickstoffatomen befinden.
[9] A. G. Anastassiou, *Top. Nonbenzenoid Aromat. Chem.* 1, 1 (1973); A. V. Kemp-Jones, S. Masamune, *ibid.* 1, 121 (1973).
[10] Kristalldaten von (1): triklin, Raumgruppe P1, a = 6.965(2), b = 12.124(2), c = 15.076(6) Å, α = 85.77(2), β = 103.33(3), γ = 106.65(2)°, Z = 8, ρ_{exp} = 1.19, ρ_{ber} = 1.21 g/cm³; Nonius-CAD4, 2133 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, R = 0.047. – (11): monoklin, Raumgruppe P2₁/n, a = 6.711(2), b = 23.565(5), c = 9.888(1) Å, β = 100.92(3)°, Z = 4, ρ_{exp} = 1.07, ρ_{ber} = 1.092 g/cm³; Nonius-CAD4, 2086 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, R = 0.053. – (9): monoklin, Raumgruppe

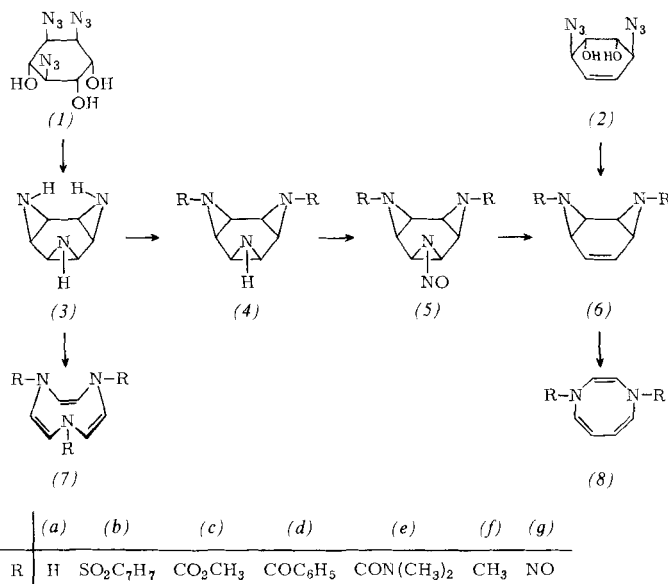
P2₁/c, a = 9.449(2), b = 5.618(1), c = 21.562(3) Å, β = 98.25(1)°, Z = 4, ρ_{exp} = 1.55, ρ_{ber} = 1.55 g/cm³; Nonius-CAD4, 1772 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, R = 0.050.

- [11] Aus der Gegenwart eines delokalisierten 10 π -Elektronensystems in (11) folgt, daß die SiN-Bindung in Analogie zu den Verhältnissen beim Trimethylsilylpyrrol [J. Nagy, P. Hencsei, E. Gergö, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 367, 293 (1969)] nur schwach ausgeprägten $d_{\pi p_{\pi}}$ -Charakter hat.
[12] Vgl. hierzu die einander weitgehend angeglichenen CC-Bindungslängen im Pyrrol [A. Gossauer: *Die Chemie der Pyrrole*. Springer-Verlag, Berlin 1974, S. 7].

1,4-Dihydro-1,4-diazocin; *N*-Substitution und Struktur („Aromatizität“)^[**]

Von Manfred Breuninger, Bernd Gallenkamp, Klaus-Helmut Müller, Hans Fritz, Horst Prinzbach, John J. Daly und Peter Schönholzer^[*]

Über die Synthese des *cis*-„Benzoltriimins“ (3) aus dem *chiro*-Triazidocyclohexantriol (1)^[1a] und die Synthese *N,N'*-disubstituierter *cis*-„Benzoldiimine“ (6) aus (3) sowie über die Cycloreversionsreaktionen zu den 1*H*-4,7-Dihydro-1,4,7-triazoninen (7) bzw. 1,4-Dihydro-1,4-diazocinen (8) haben wir schon berichtet^[1b]. Für das Ringgerüst in (8) war ein bestimmender Einfluß der *N*-Substituenten (R) auf Geometrie



und Elektronendichteverteilung („Aromatizität“) konstatiert worden: die Dimethylverbindung (8f) ist planar/diatrop, die Amide (8b) und (8c) sind getwistet/nicht diatrop. Wie angekündigt^[1b], wurde diese für größere Azaannulene typische^[1b,2], doch selten so ausgeprägte Beziehung zwischen Substitution und Molekülstruktur durch Synthese der Stammverbindung (8a), ihres Dianions (9) sowie weiterer Derivate untermauert^[3].

Unsubstituiertes (6a) und (8a) waren nach dem im Formelschema skizzierten – auf die Isolierung der labilen Diimine (6) (E_a für das stabilste Derivat (6b) 23.2 ± 0.5 kcal/mol)

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. M. Breuninger, Dr. B. Gallenkamp, Dipl.-Chem. K.-H. Müller, Prof. Dr. H. Fritz
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg
Dr. J. J. Daly, P. Schönholzer
Hoffmann-La Roche & Co. AG
CH-4002 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.