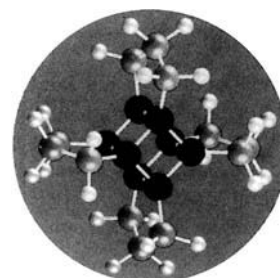


# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

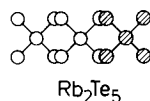
100 (1988) 6

Das Titelbild zeigt das Propella[3<sub>4</sub>]prisman. Es läßt sich als ein Cuban beschreiben, bei dem vier Kanten durch je eine Trimethylengruppe überbrückt sind. Aus Cyclodeca-1,6-diin kann es durch eine metall- und lichtinduzierte doppelte Dimerisierung in nur drei Stufen hergestellt werden. Diese Synthese ist ein Paradebeispiel dafür, wie komplizierte Moleküle durch das Einbeziehen von Metallen in die Reaktionsfolge leicht zugänglich werden. Mehr über das Propella[3<sub>4</sub>]prisman und seine thermischen und photochemischen Umlagerungsprodukte berichten R. Gleiter und M. Karcher auf S. 851f. (Das Titelbild wurde mit dem Programm MOLEK-9000 (ISKA-Bensheim) auf einem Rechner HP-9000-350 erhalten.)

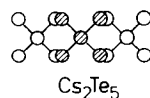


## Aufsätze

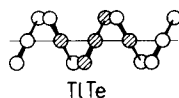
Ein Bindeglied zwischen den Zintl-Phasen einerseits und den Molekülverbindungen der Nichtmetalle andererseits sind die tellurreichen Telluride. Sie sind ausnahmslos durch gerichtete Te-Te-Bindungen charakterisiert, wobei die Te-Atome mehr als nur zwei Bindungen eingehen können. Ein häufig auftretendes Strukturmotiv ist, wie die Beispiele rechts zeigen, die TeTe<sub>4</sub>-Baugruppe (schraffiert). Daß einige dieser Telluride auch interessante physikalische Eigenschaften haben (Halbleiter, niederdimensionaler Elektronentransport, Spingläser), macht das Verständnis ihrer Strukturen noch wichtiger.



Rb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>



Cs<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>



TlTe

P. Böttcher\*

Angew. Chem. 100 (1988) **781** ... 794

Tellurreiche Telluride

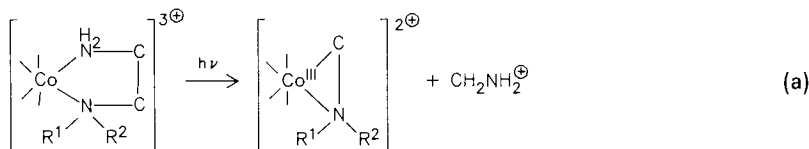
Die Aminoacyl-tRNA-Synthetasen haben die Aufgabe, die Aminosäuren im Cytosol zu unterscheiden und sie mit der zuständigen tRNA zu verestern. Aminosäuren wie Isoleucin und Valin stellen wegen ihrer großen Ähnlichkeit besonders hohe Anforderungen an das Enzym. Die Isoleucyl-tRNA-Synthetasen (z.B. aus Hefe und *E. coli*) arbeiten mit speziellen Korrektur-Mechanismen, die sie vor anderen wichtigen Enzymen des Stoffwechsels auszeichnen. Schon geringe Variationen der Reaktionsbedingungen können über Konformationsänderungen der Proteine den katalytischen Cyclus verändern; die Spezifität ist somit nahezu beliebig einstellbar.

W. Freist\*

Angew. Chem. 100 (1988) **795** ... 811

Isoleucyl-tRNA-Synthetase: Ein Enzym mit mehreren Katalysewegen, variabel in Spezifität und Energieverbrauch

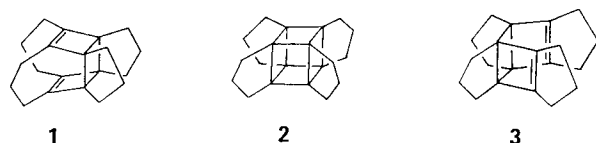
**Eliminierung eines Ligandenfragments unter Koordinierung des verbleibenden Ligandenteils** an das Metallzentrum oder wesentlicher Umbau des koordinierten Liganden und Änderung der Koordinationsweise – dies sind die beiden Arten photochemischer Reaktionen koordinierter Liganden. Die meisten derartigen Reaktionen werden durch Einstrahlung in die Charge-Transfer-Bande ausgelöst. Ein Beispiel für die Reaktionen des ersten Typs ist Gl. (a).



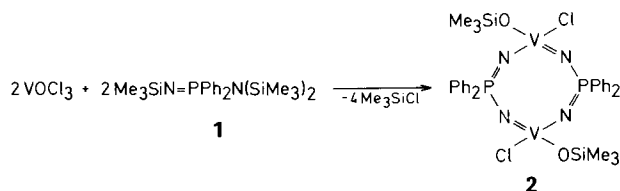
**Von akademischen Kuriositäten zu hervorragenden Werkzeugen der organischen Synthese** hat der Weg der Vierringverbindungen in den letzten Jahrzehnten geführt. Zu den am besten zugänglichen Cyclobutan-Derivaten gehören substituierte Cyclobutanone und substituierte Cyclobutenone. Ihre chemische Reaktivität unterscheidet sich deutlich von der der höhergliedrigen cyclischen Ketone; ein Hauptgrund ist die hohe Ringspannung von etwa 25 kcal mol<sup>-1</sup>. Die detaillierte Kenntnis des Einflusses dieser Ringspannung auf regio-, chemo- und stereoselektive Umwandlungen von Vierringketonen ist von besonderem Wert.

## Zuschriften

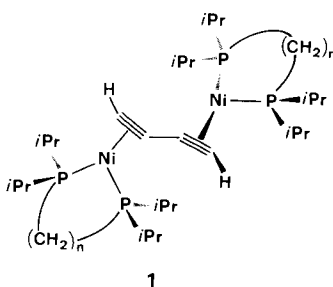
**Wie Klammern die Reaktivität einer Verbindung verändern können**, zeigt sich beim stark „eingezwängten“ Tricyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octadien-Derivat **1**: Es verhält sich thermisch und photochemisch völlig anders als die Stammverbindung. Beim Erwärmen von **1** tritt eine entartete Cope-Umlagerung ein, und beim Belichten entstehen das vierfach überbrückte Cuban **2** („Propella[3<sub>4</sub>]prisman“) und dessen Isomer **3**.



**Ein 8 $\pi$ -Elektronensystem und dennoch planar** ist der Heterocyclus von **2**. Das Divanadacycloposphazen **2** entsteht als ziegelrote Verbindung in 80% Ausbeute bei der Umsetzung von VOCl<sub>3</sub> mit **1**. Der Heterocyclus **2** ist thermisch sehr stabil, aber äußerst feuchtigkeitsempfindlich.



**Kristallin und bei Raumtemperatur unter Schutzgas stabil** ist der Nickel(0)-Komplex **1** des äußerst leicht polymerisierenden und explodierenden Butadiins. **1** und der analoge einkernige Komplex lassen sich ineinander umwandeln. Mit ihnen wurde möglicherweise die Grundlage für eine wirtschaftliche Nutzung des bei der Acetylen-Herstellung anfallenden Butadiins geschaffen (n = 2, 3).



A. L. Poznyak\*, V. I. Pavlovski

*Angew. Chem.* 100 (1988) **812**...819

Photochemische Reaktionen von Liganden in Übergangsmetallkomplexen

D. Belluš\*, B. Ernst\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **820**...850

Cyclobutanone und Cyclobutenone in der Natur und in der Synthese  
[Neue synthetische Methoden (71)]

R. Gleiter\*, M. Karcher

*Angew. Chem.* 100 (1988) **851**...852

Synthese und Eigenschaften eines überbrückten *syn*-Tricyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octa-3,7-diens – Nachweis des Propella[3<sub>4</sub>]prismans

M. Witt\*, H. W. Roesky,  
M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick

*Angew. Chem.* 100 (1988) **852**...853

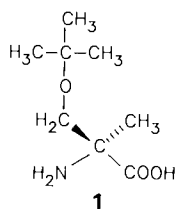
Synthese und Struktur von [ClV(OSiMe<sub>3</sub>)N<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, dem ersten Cycloclimetallophosphazen – ein achteckiger, planarer, ungesättigter Heterocyclus

W. Bonrath, K. R. Pörschke\*, G. Wilke,  
K. Angermund, C. Krüger

*Angew. Chem.* 100 (1988) **853**...855

Ein- und zweikernige Nickel(0)-Komplexe von Butadiin

**Ohne Seitenkettenschutzgruppe an der helix-induzierenden  $\alpha$ -Alkylaminosäure** (*S*)- $\alpha$ -Methylserin kam man bei der Synthese einer Reihe von Dipeptiden mit dieser Aminosäure als C-Ende aus. Darüber hinaus konnte (*S*)- $\alpha$ -Methylserin in das seitenkettengeschützte Derivat **1** überführt werden.



E. Altmann, K.-H. Altmann,  
M. Mutter\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **855** ... 856

Zur Synthese von (*S*)- $\alpha$ -Methylserin enthaltenden Peptiden

**Einander durchdringende Netzwerke aufzubauen**, ist eine faszinierende Möglichkeit, die sich Tetracarbonsäuren mit tetraedrisch gerichteten Carboxygruppen bietet. Im Kristall können sie weitmächtige, diamantartige Netzwerke bilden, die durch Paare von Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Die Hohlräume werden dadurch aufgefüllt, daß sich mehrere solcher Verbände gegenseitig durchdringen. Bei der Titelverbindung  $C(CH_2COOH)_4$  sind auf einzigartige Weise drei translationsäquivalente, tetragonal elongierte diamantoide Netzwerke ineinander verwoben. Molekülarchitekturen dieser Art kommen als Wirtstrukturen für Festkörper-Einschlußverbindungen in Frage. Darüber hinaus sind sie Modelle für neuartige Werkstoffe mit ungewöhnlichen Eigenschaften (diamantoide Polymere, Ferroelektrika).

O. Ermer\*, A. Eling

*Angew. Chem.* 100 (1988) **856** ... 860

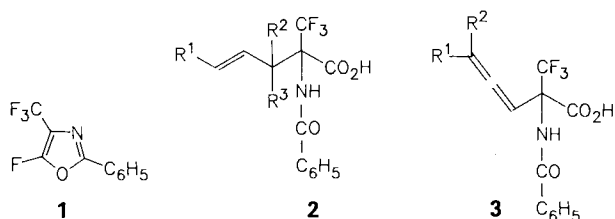
Verzerrte Dreifach-Diamantstruktur von 3,3-Bis(carboxymethyl)glutarsäure („Methantetraessigsäure“)

**Hochselektive, irreversible Enzyminhibitoren** sind die wenigen bekannten 2-substituierten 3,3,3-Trifluoralanine. Zu dieser Klasse gehören auch die neuen Verbindungen **2** und **3**. Der hier beschriebene Weg geht vom Oxazol **1** aus, das mit einem Alkenyl- bzw. Alkynylalkohol in Gegenwart von KOH umgesetzt wird. Sowohl **2** als auch **3** sollten vielfach weiter funktionalisiert werden können.  $R^1$ - $R^3$  sind beispielsweise  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_2H_3$ , H.

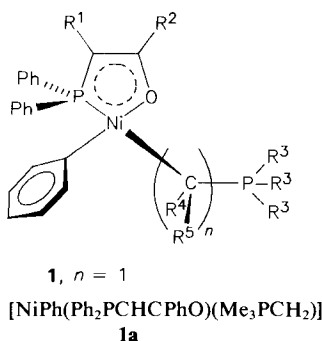
K. Burger\*, K. Geith, K. Gaa

*Angew. Chem.* 100 (1988) **860** ... 861

Ein einfacher Zugang zu 2-substituierten 3,3,3-Trifluoralanin-Derivaten



**Die Bis(ylid)nickel-Komplexe **1**** katalysieren die Acetylen-Polymerisation. Diese Einkomponenten-Katalysatoren lassen hinsichtlich Struktur/Aktivitäts-Beziehungen Gemeinsamkeiten bei der Acetylen- und Ethylen-Polymerisation erkennen. In seiner Aktivität übertrifft dieses Katalysatorsystem alle anderen Acetylen-Polymerisationskatalysatoren auf Ni-Basis. Mit **1a** können in Dimethylsulfoxid bei 60°C und 1 bar 500 mol Acetylen pro mol Nickel umgesetzt werden.



K. A. Ostoja Starzewski\*, J. Witte

*Angew. Chem.* 100 (1988) **861** ... 862

Acetylen-Polymerisation mit Ylid-Nickel-Katalysatoren

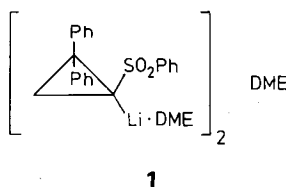
**Bereits ein Mikrocomputer reicht aus**, um Äquipotentialflächen in ionischen Kristallen näherungsweise zu berechnen und darzustellen. Dazu ist es erforderlich und, wie gezeigt werden konnte, auch zulässig, sich auf einige wenige Fourier-Koeffizienten zu beschränken. Äquipotentialflächen helfen beispielsweise beim Verständnis der Aufbauprinzipien von Ionenkristallen und der Bedeutung elektrostatischer Effekte für Proteinstrukturen.

A. L. Mackay\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **867** ... 868

Äquipotentialflächen für periodische Ladungsverteilungen

**Die Stabilisierung einer benachbarten negativen Ladung durch Sulfonylgruppen** gelingt auch dann, wenn das  $\alpha$ -C-Atom – wie in **1** – nicht planar, sondern tetraedrisch konfiguriert ist. Daraus folgt, daß eine Delokalisierung ( $p_\pi$ - $d_\pi$ -Wechselwirkung) wie in Esterenolaten und Nitronaten keine entscheidende Rolle bei der Stabilisierung solcher Sulfonyl-, „Carbanionen“ spielen kann. Entscheidend ist vielmehr eine  $n$ - $\sigma^*$ -Wechselwirkung, wie auch aus quantenmechanischen Rechnungen hervorgeht.

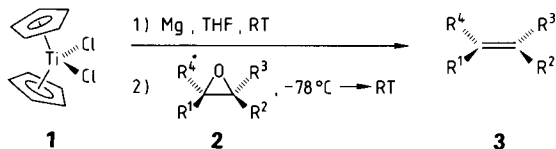


W. Hollstein, K. Harms,  
M. Marsch, G. Boche\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **868**...869

Röntgenstrukturuntersuchung von 2,2-Diphenyl-1-(phenylsulfonyl)cyclopropylthium-Dimethoxyethan(2/3): ein Sulfonyl-, „Carbanion“ mit tetraedrisch konfiguriertem  $\alpha$ -C-Atom

**Die Desoxygenierung von Epoxiden 2 zu Alkenen 3** gelingt mit „reaktivem Titanocen“ stereoselektiv in hoher Ausbeute. Das Reagens wird aus **1** in situ erzeugt. Aus den beiden anderen Titelverbindungen sind Bis(allylalkohole) oder Bis(allyl)ether bzw. Acyloine, Ketone oder Vinylencarbonate zugänglich.

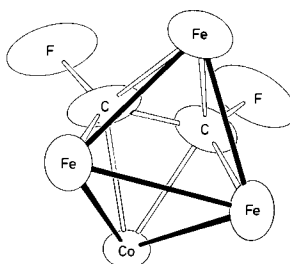


R. Schobert\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **869**...871

Reduktion von Epoxiden,  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden und vicinalen Diketonen mit „reaktivem Titanocen“

**Das im freien Zustand extrem instabile  $C_2F_2$**  entstand bei einer Clustererweiterungsreaktion. Der *closo*-Cluster  $[Fe_3(CO)_9(\mu_3-CF_2)]$  reagiert mit  $[Cp^*Co(CO)_2]$  zum oktaedrischen *closo*-Cluster  $[Cp^*CoFe_3(CO)_9(\mu_4-\eta^2-FC\equiv CF)]$ , dessen Gerüst rechts abgebildet ist. Der  $C_2F_2$ -Ligand ist gewinkelt, so daß das koordinierte Difluorethin als Bestandteil des *closo*-Clusters anzusehen ist.

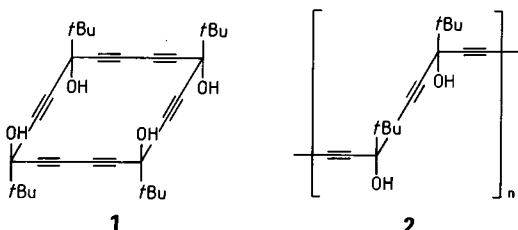


D. Lentz\*, H. Michael

*Angew. Chem.* 100 (1988) **871**...872

Aufbau von Difluorethin als Ligand durch Kupplung zweier Fluormethyldinliganden

**Ein optisch inaktives cyclisches Dimer 1 bzw. ein optisch aktives Polymer 2**, das sind die Produkte der beiden Titelreaktionen. Dieser drastische Unterschied im Reaktionsverhalten ist im Hinblick auf die Bildung natürlicher, optisch aktiver Polymere von großer Bedeutung.

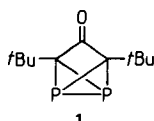


F. Toda\*, J. Okada, K. Mori

*Angew. Chem.* 100 (1988) **872**...873

Oxidative Kupplung von racemischem und von optisch aktivem 3,6-Di-*tert*-butylocta-1,4,7-triin-3,6-diol

**Ein neues heteropolycyclisches Gerüst** ist in der Titelverbindung **1** enthalten. **1** wurde aus  $[Cp_2Ti(CO)_2]$  und  $tBuC\equiv P$  durch mehrstündiges Erhitzen in Hexan hergestellt. Es ist bemerkenswert, daß **1** nicht am Ti-Komplex gebunden bleibt. Laut Röntgenstrukturanalyse hat die PP-Bindung einen geringen Mehrfachbindungsanteil.

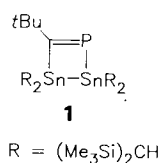


A. R. Barron, A. H. Cowley\*,  
S. W. Hall, C. M. Nunn

*Angew. Chem.* 100 (1988) **873**...874

Bildung eines Diphosphatricyclo[2.1.0.0<sup>2,5</sup>]pentans durch Phosphaalkin-Dimerisierung und Kohlenmonoxid-Insertion

**Ein  $\text{PSn}_2\text{C}$ -Ring mit PC-Doppelbindung** wird durch die Titelreaktion aufgebaut. Verbindung **1** ist das erste Phosphadistannacyclobuten. Die wegen des Gleichgewichts  $\text{R}_2\text{Sn}=\text{SnR}_2 \rightleftharpoons 2\text{R}_2\text{Sn}$  vorstellbare alternative Bildung durch sukzessive Addition von zwei  $\text{R}_2\text{Sn}$ -Einheiten ist unwahrscheinlich, denn ein Zwischenprodukt mit  $\text{PSnC}$ -Ring konnte nicht nachgewiesen werden.



A. H. Cowley\*, S. W. Hall,  
C. M. Nunn, J. M. Power

*Angew. Chem.* 100 (1988) **874**...875

Bildung eines Phosphadistannacyclobutens durch Addition eines Distannens an ein Phosphaalkin

**Tetradonor-substituierte 2,5-Diazapentalene wie **1**** wurden erstmals auf einfache Weise synthetisiert. Es handelt sich um kristalline farbige Verbindungen mit hoher Basizität, die sich zu Radikalkationen und Dikationen oxidieren und zu Radikalanionen und Dianionen reduzieren lassen (mehrstufige reversible Redoxsysteme). Die Doppelbindungen in den Tetraaminodiazapentalenen sind delokalisiert, obwohl die Systeme acht  $\pi$ -Elektronen enthalten.

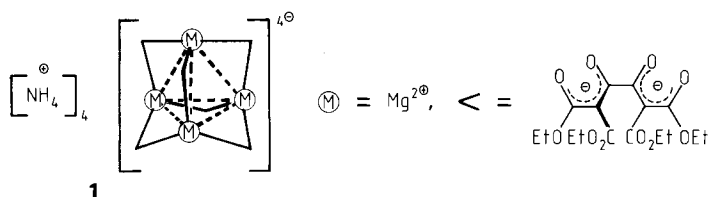


F. Closs, R. Gompper\*,  
H. Nöth, H.-U. Wagner

*Angew. Chem.* 100 (1988) **875**...878

1,3,4,6-Tetraamino-2,4-diazapentalene: Delokalisierte antiaromatische Verbindungen

**Ein  $\text{Mg}_4$ -Tetraeder ist das Zentrum des Chelatkomplex-Anions von **1****, das aus Malonester, Methylmagnesiumiodid und Oxalylchlorid (1:1:0.25) in 85% Ausbeute erhalten wird. Saure Hydrolyse von **1** liefert den freien Chelatliganden, der ein äußerst interessanter Synthesebaustein ist.

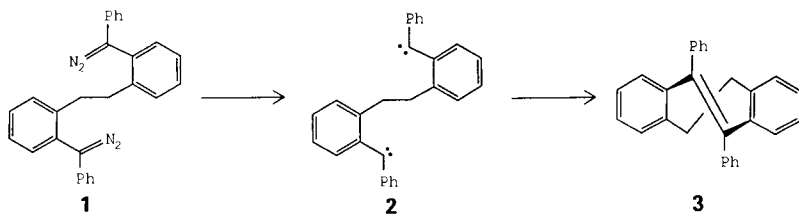


R. W. Saalfrank\*, A. Stark, K. Peters,  
H. G. von Schnering\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **878**...880

Der erste „adamantanoide“ Erdalkalimetallchelatkomples: Synthese, Struktur und Reaktivität

**Ein (noch) ungewöhnlicher Weg zu einer sehr ungewöhnlichen Verbindung** – das wäre eine überaus allgemeine Charakterisierung der Synthese von **3** via **2** durch präparative Laserphotolyse von **1** (49% Ausbeute). Bei der konventionellen Photolyse von **1** konnte **3** nicht nachgewiesen werden; Hauptprodukte dieser Reaktion sind Indenoindene.

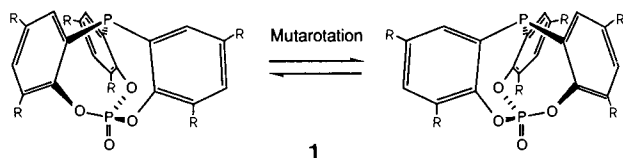


K. Hannemann\*, J. Wirz

*Angew. Chem.* 100 (1988) **880**...882

Präparative UV-Laser-Photochemie: Ein Biscarben als Zwischenstufe der Synthese eines 5,6-Dihydrodibenzo[a,e]cyclooctens mit *trans*-Doppelbindung

**Chirale Phosphane ohne stereogenes C-Atom** sind die  $\text{C}_3$ -symmetrischen Verbindungen **1** ( $\text{R}=\text{H}$ ,  $t\text{Bu}$ ). Am Benzylphosphoniumbromid von **1**,  $\text{R}=\text{H}$ , wurde  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch die Mutarotationsenergie zu  $11.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  bestimmt. Eine Enantiomerentrennung war nicht möglich. Von optisch aktiven  $\text{C}_3$ -symmetrischen Phosphanliganden werden gute chiralitätsübertragende Eigenschaften in Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen erwartet.

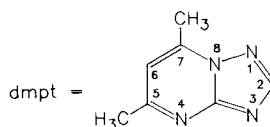
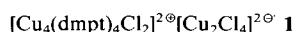


C. Bolm, W. M. Davis,  
R. L. Halterman, K. B. Sharpless\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **882**...883

Synthese und Struktur eines chiralen,  $\text{C}_3$ -symmetrischen Monophosphans

**Die vielfältigen koordinativen Eigenschaften von (Des)Azapurinen** – deren Studium für die Bioanorganische Chemie von großer Bedeutung ist – werden durch einen neuen Typ von Kupfer(I)-Clustern verdeutlicht. In **1** ist der Ligand dmpt erstmals über N3 und N4 gebunden. Die Liganden bilden somit Doppelschichten. Zwischen zwei Doppelschichten sind die Anionen eingelagert. Dieser einzigartige Komplex entsteht einfach aus  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und dmpt in heißem Ethanol.



J. G. Haasnoot\*, T. L. F. Favre, W. Hinrichs, J. Reedijk

*Angew. Chem.* 100 (1988) **884**...885

Ein neuartiger vierkerniger Kupfer(I)-Cluster – abwechselnd durch Halogeno- und Triazolopyrimidinliganden überbrückt

**Nicht nur durch „Einbetonierung“**, sondern auch durch Mesomerie mit einem delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem lassen sich nicht-klassische Mehrfachbindungen stabilisieren. In der Titelverbindung liegen trotz hoher sterischer Beanspruchung deshalb 15 C-Atome und das Ge-Atom nahezu in einer Ebene. Der experimentelle Befund ist in Einklang mit dem Ergebnis einer MNDO-Rechnung.

M. Lazraq, J. Escudié\*, C. Couret, J. Satgé, M. Dräger\*, R. Dammel\*

*Angew. Chem.* 100 (1988) **885**...887

(Mesityl)<sub>2</sub>Ge(Fluorenyliden) – Stabilisierung einer Ge-C-Doppelbindung durch Ladungsübertragung in ein aromatisches System

\* Korrespondenzautor

Neue Bücher 887

Neue Geräte und Chemikalien A-212

Bezugsquellen A-219

Englische Fassungen aller Aufsätze und Zuschriften dieses Heftes erscheinen in der Juni-Ausgabe der Zeitschrift "ANGEWANDTE CHEMIE *International Edition in English*". Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz entnommen werden, die im Juli-Heft der deutschen Ausgabe abgedruckt wird.

# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

## Kuratorium:

H. Schmidbaur, K. Decker, H. Dörfel, H. Harnisch, H. Offermanns, H. Paulsen, C. Rüchardt, H. Rudolph, H. G. von Schnering, D. Seebach, G. Tölg, G. Wegner, Al. Weiss, E.-L. Winnacker

## Redaktion:

P. Göltz, G. Kruse, E. Weber mit E. Schweikart  
Pappelallee 3, D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 602315  
Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

## Verlag und Anzeigenabteilung:

VCH Verlagsgesellschaft mbH  
Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 602-0

Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328

## Erscheinungsweise:

Monatlich.

**Bestellungen** richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag.

**Adressenänderungen und Reklamationen** teilen Sie bitte, je nach Weg, auf dem Sie die Zeitschrift beziehen, Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

**Buchbesprechungen:** Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

## Bezugspreise (zuzüglich Versandkosten):

### Bezugspreise:

Jahresbezugspreis	DM 660.00
Einzelheft	DM 60.00
Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):	
Institutionelle Mitglieder	DM 460.00
Ordentliche persönliche Mitglieder	DM 250.00
Studentische Mitglieder	DM 98.00

GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

**Lieferung:** Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Postzeitungsvertrieb oder durch den Sortimentsbuchhandel, nach dem Ausland direkt unter Kreuzband oder ebenfalls durch den Sortimentsbuchhandel. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

**Abbestellungen** sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens drei Monate vor diesem Termin beim Verlag eingegangen sein.

**For the USA and Canada:** Published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telex 5101011104 VCHPUB; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 395.00 including postage and handling charges; reduced rate for individual members of the American Chemical Society on request. – Printed in the Federal Republic of Germany.

**U.S. Postmaster:** Send address changes to VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.