

159. Ludwig Landshoff: Ueber Methylderivate des α -Naphtylamins.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXII.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. März vom Verfasser.)

Bei Versuchen, welche von Herrn Professor A. W. Hofmann über die Einwirkung von Chlor-, Brom- und Jodmethyl auf Anilin¹⁾ angestellt worden sind, hat es sich gezeigt, dass in allen drei Fällen Monomethylanilin und Dimethylanilin gebildet werden, dass die beste Ausbeute an Monomethylanilin durch Einleiten von Chlormethyl in trockenes Anilin erhalten wird, und dass, je grösser der Ueberschuss von Anilin ist, welcher angewendet wird, desto reichlicher Monomethylanilin sich bildet.

Versuche, die Herr A. Thomsen²⁾ im Anschluss an die oben citirte Arbeit ausgeführt hat, haben ergeben, dass das Chlormethyl in ähnlicher Weise, wie auf Anilin, auch auf Toluidin einwirkt, und es liess sich daher erwarten, dass auch das Naphtylamin ein gleiches Verhalten zeigen werde.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. A. W. Hofmann habe ich es mir zur Aufgabe gestellt, die Methylverbindungen des α -Naphtylamins, d. h. des Naphtylamins, welches durch Reduction des Nitronaphtalins erhalten wird, zu untersuchen, und zunächst die Einwirkung von Chlormethyl auf das α -Naphtylamin studirt.

Einwirkung von Chlormethyl auf α -Naphtylamin.

Das Chlormethyl wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in reinen Methylalkohol, der am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt wurde, bei Gegenwart von Zinkchlorid bereitet. Das Gas strich durch einige Flaschen mit Natronlauge, Wasser und Schwefelsäure, und trat dann, rein und trocken, in eine Vorlage, die 350 Gramm α -Naphtylamin enthielt. Das Naphtylamin wurde während des Einleitens von Chlormethyl auf einer Temperatur von 150—180° gehalten, und die Vorlage selbst mit einem Rückflusskühler versehen, durch den Wasserdämpfe gingen, so dass das entweichende Naphtylamin wieder condensirt wurde, ohne dass eine Verstopfung der Röhre eintreten konnte. Nachdem das Gas 4—5 Stunden hindurch in das flüssige Naphtylamin eingeleitet worden war und erhebliche Mengen von Chlormethyl aus dem Kühlrohr auszutreten begannen, wurde die Operation unterbrochen.

Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Aether wiederholt ausgeschüttelt; es blieben nur 25 Gramm eines Körpers ungelöst zu-

¹⁾ Hofmann, diese Berichte X, 594.

²⁾ Thomsen, diese Berichte X, 1582.

rück, der bei näherer Untersuchung als salzsaures Naphtylamin erkannt wurde, eine bei der geringen Löslichkeit dieses Salzes in Aether auffallend kleine Menge. Um das event. unangegriffene Naphtylamin zu entfernen, wurde die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und circa 120 Gr. Naphtylamin als in Aether unlösliches Sulfat zurückgewonnen. Die beim Ansäuern im Ueberschuss hinzugesetzte Schwefelsäure zeigte jedoch ein vollkommen verändertes Aussehen; sie hatte einen öligen Charakter und eine tiefrothe Farbe angenommen. Diese Erscheinung schien darauf hinzuweisen, dass die Schwefelsäure der ätherischen Lösung eine oder mehrere Verbindungen entzogen hatte; es wurde in Folge dessen die ätherische Lösung mit grösseren Mengen von verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, um eine möglichst vollständige Trennung herbeizuführen.

Beim Verdampfen des Aethers blieb ein basisches Oel zurück, welches allmählich fest wurde. Da das Oel sich unzersetzt destilliren liess, so wurde es einigemal der Destillation unterworfen; das Destillat erstarrte jedesmal nach wenigen Augenblicken. Bei dem Umkrystallisiren des wiederholt destillirten Productes aus Alkohol, wurde ein schöner, weisser, in grossen quadratischen Blättchen krystallisirender Körper gewonnen, der constant bei 111° (uncorr.) schmolz. An der Luft färbte sich die Substanz röthlich, ohne dass der Schmelzpunkt dadurch beeinflusst wurde.

Die Analysen dieser Verbindung ergaben einen weit höheren Kohlenstoffgehalt, als den erwarteten Methylverbindungen des Naphtylamins zukommt.

In der That hatte sich nicht diese Verbindung, sondern Dinaphtylamin gebildet, wie aus folgenden Analysen der bei 100° getrockneten Substanz unzweideutig hervorgeht.

Dinaphtylamin $(C_{10}H_7)_2HN$.

	Theorie		Versuch						
C_{20}	240	89.23 pCt.	89.86	89.37	88.95	—	—	—	—
H_{15}	15	5.57 -	6.30	6.04	6.12	—	—	—	—
N	14	5.20 -	—	—	—	5.85	5.54	6.19 pCt.	—
	<u>269</u>	<u>100.00 pCt.</u>							

Das Dinaphtylamin ist in Wasser unlöslich, löst sich ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, sehr schwer in verdünnten Säuren, selbst in concentrirter Salzsäure. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelber Farbe, die sehr bald, besonders beim Erwärmen, in eine grüne Farbe übergeht. Eisenchlorid erzeugt in einer alkoholischen Lösung der Substanz eine hellgrüne Fällung. Die Krystalle des Dinaphtylamins sind mitunter stark braun gefärbt, ohne dass der Schmelzpunkt 111° beeinflusst

wird; die braunen Krystalle konnten indessen durch wiederholte Destillation weiss erhalten werden.

Die HHrn. Ch. Girard und G. Vogt¹⁾ haben nachgewiesen, dass sich beim Erhitzen einer primären Base mit ihrem salzsauren Salze oder dem salzsauren Salze einer anderen Base auf 280—300°, während 36 Stunden in geschlossenen Röhren, secundäre Basen bilden. Auf diese Weise ist von Girard und Vogt aus dem salzsauren Naphtylamin und Naphtylamin auch das Dinaphtylamin bereits dargestellt worden.

Es lag die Vermuthung nahe, dass ein gleicher Vorgang auch in diesem Falle stattgefunden habe, die um so mehr berechtigt war, als, wie oben angedeutet, nur sehr geringe Mengen des salzsauren Naphtylamins erhalten wurden.

Allerdings war es auffallend, dass sich ein Process, der nach den Angaben von Girard und Vogt einer so hohen Temperatur und einer so langen Zeit zu seiner Vollendung bedarf, sich schon bei so niedriger Temperatur und in so kurzer Zeit vollzogen haben sollte.

Es wurde daher nach der oben angedeuteten Methode salzsaures Naphtylamin und Naphtylamin auf 150° 4 Stunden hindurch in geschlossenen Röhren erhitzt, und die Masse in gleicher Weise, wie oben angegeben, behandelt. Die ätherische Lösung enthielt in grosser Menge einen Körper, welcher sich mit dem bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Naphtylamin erhaltenen in Schmelzpunkt und Eigenschaften als vollkommen identisch erwies. Auch die so dargestellte Base schmolz bei 111°, während Girard und Vogt den Schmelzpunkt des von ihnen erhaltenen Productes zu 113° angeben; die Differenz beider Angaben beruht wohl auf der Verschiedenheit der Thermometer.

Um beide Verbindungen noch genauer zu identificiren und um nachzuweisen, dass sich im ersten Falle kein methyirtes Product gebildet habe, versuchte ich, das Acetyldinaphtylamin darzustellen.

Zu dem Ende wurden 5 Gr. Dinaphtylamin mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten; das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen, wobei es sich als Oel ausschied, das allmählich fest wurde. Der Körper wurde aus Alkohol umkrystallisirt, indessen ergaben Schmelzpunkt und Analyse, dass in beiden Fällen unverändertes Dinaphtylamin zurückgewonnen war.

Es wurde nunmehr, und zwar mit besserem Erfolge versucht, die auf verschiedene Weise dargestellten Körper in die Nitroverbindungen überzuführen.

¹⁾ Ch. Girard und G. Vogt, Bulletin de la Société chimique de Paris XVIII, 2, 67.

Nitrosodinaphtylamin (C₁₀H₇)₂(NO)N.

Das Dinaphtylamin löst sich sowohl in verdünnter wie concentrirter Salzsäure sehr schwer, es wurde deshalb eine Lösung von Dinaphtylamin in Eisessig mit Kaliumnitrit versetzt; es schied sich dabei ein gelber Körper aus, der anfangs ölig war, aber bald fest wurde. In Wasser ist die Substanz schwer löslich, ebenfalls in Alkohol, leicht löslich dagegen in Benzol und Chloroform. Dieselbe wurde in möglichst wenig Benzol gelöst und die Lösung mit verdünntem Alkohol versetzt. Der Körper schied sich nunmehr als ein gelbes, krystallinisches Pulver aus, welches nach mehrmaliger Fällung aus Benzol mit verdünntem Alkohol constant bei 260—262°, jedoch immer unter Zersetzung schmolz.

Die Schwerlöslichkeit dieses Körpers und die Leichtlöslichkeit des Dinaphtylamins in Alkohol giebt eine bequeme Trennungsmethode an die Hand.

Sowohl das direct aus salzsaurem Naphtylamin und Naphtylamin dargestellte Dinaphtylamin, als auch das bei dem Methylierungsversuch des Naphtylamins gewonnene, gaben bei dieser Behandlung gleiche Verbindungen. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers entsprach der oben angegebenen Formel:

	Theorie		Versuch
C ₂₀	240	80.54	80.71
H ₁₄	14	4.69	5.19
N ₂	28	9.40	—
O	16	5.37	—
	<u>298</u>	<u>100.00</u>	

Bei dem zu Anfang dieser Arbeit erwähnten Versuche waren circa 115 Gr. Dinaphtylamin erhalten worden, zu deren Bildung ca. 77 Gr. salzsaures Naphtylamin erforderlich sind. 77 + 25 Gr., welche wieder gewonnen worden sind, = 102 Gr. salzsaures Naphtylamin bedingten circa 30 Gramm Chlormethyl, die in Action getretenen sein mussten.

Es wurde nunmehr der Schwefelsäureauszug einer näheren Prüfung unterzogen. Auf Zusatz von Alkali schied sich ein braunes Oel aus, das sich leicht in Aether löste. Der ätherische Auszug zeigte eine blaue Fluorescenz; er hinterliess bei dem Verdampfen des Aethers wiederum ein Oel. Dasselbe wurde zunächst mit festem Kaliumhydrat geschüttelt, um Spuren von Wasser zu entfernen, und dann einige Male destillirt. Dabei wurde eine constant bei 293° (uncorr.) siedende Flüssigkeit erhalten, welche bei näherer Untersuchung als Monomethylnaphtylamin erkannt wurde.

Monomethylnaphtylamin ($C_{10}H_7$) (CH_3) HN.

	Theorie		Versuch
C_{11}	132	84.08	84.07
H_{11}	11	7.01	7.39
N	14	8.91	—
	<u>157</u>	<u>100.00</u>	

Das Monomethylnaphtylamin ist ein dunkelrothes Oel, welches an der Luft schnell dunkel und undurchsichtig wird; es löst sich leicht in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und in allen, selbst verdünnten Säuren. Eisenchlorid erzeugt in einer alkoholischen Lösung dieses Oeles eine dunkelviolette Fällung.

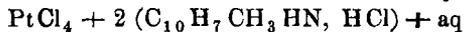
Zur weiteren Bestätigung wurde ferner das Platinsalz dargestellt, eine im feuchten Zustande dunkelgrüne, lufttrocken eine gelblich grüne, krystallinische Verbindung. Bei der Platinbestimmung und weiteren Untersuchung zeigte sich, dass dieses Salz eines der wenigen organischen Platinverbindungen mit Krystallwasser ist, und zwar charakterisirte die Analyse das über Schwefelsäure getrocknete Salz als



	Theorie		Versuch	
Pt	25.95 pCt.	26.04	25.88	25.96 25.80 pCt.

Die wasserfreie Platinverbindung erfordert 27.23 pCt.

Das lufttrockne Salz wurde bei 100° getrocknet; hierbei nahm es eine dunkelgrüne Farbe an. Die Platinbestimmung ergab, dass das Salz bei 100° durch Verlust von einem Mol. Krystallwasser in



übergeht.

	Theorie	Versuch	
Pt	26.57	26.56	26.65.

Das Krystallwasser lässt sich durch Erhitzen nicht vollständig austreiben, da das Salz sich zersetzt, wenn man die Temperatur auf $105-110^{\circ}$ steigert.

Eine Krystallwasserbestimmung bestätigte ebenfalls, dass das lufttrockene Salz bei 100° 1 Mol. Krystallwasser verliert.

	Theorie	Versuch
1 Mol. H_2O	2.36	2.23.

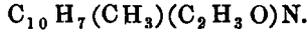
Schliesslich wurde noch eine Verbrennung des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gemacht, welche das folgende Ergebniss lieferte:

	Theorie	Versuch
C	34.60	34.84
H	3.67	4.01.

Um zu erforschen, ob bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Naphtylamin gleichzeitig mit dem Monomethylnaphtylamin auch Dimethylnaphtylamin entstanden sei, wurde das Rohproduct mit Essig-

säureanhydrid behandelt, um das Monomethylnaphtylamin zu fixiren. Schon beim Zusammenbringen beider wurde eine Reaction durch eine erhebliche Temperaturerhöhung (Steigen des Thermometers auf 90°) angedeutet.

Acetylmonomethylnaphtylamin.



Man erhält diese Verbindung, wenn man das Monomethylnaphtylamin mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid 2—3 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhält. Das Product der Reaction wird in Wasser gegossen, in dem sich ein braunes, schweres Oel absetzt, welches allmählich erstarrt. Das Oel wird rascher fest, wenn man die Zersetzung des darin vorhandenen überschüssigen Essigsäureanhydrids durch Erhitzen des Wassers oder durch einen Zusatz von Alkali beschleunigt.

Der Körper ist in Wasser schwer, leicht in Aether und Alkohol löslich. Man erhält ihn nach öfterem Umkrystallisiren aus Wasser in kleinen, weissen Prismen, die sich an der Luft schwach röthen; dieselben schmelzen bei 90—91° (uncorr.) unzersetzt. Trotz der Schwerlöslichkeit in Wasser scheidet sich der Körper, in Wasser gelöst, erst nach mehrtägigem Stehen aus; es empfiehlt sich, der wässerigen Lösung etwas Alkali hinzuzusetzen.

Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen:

	Theorie		Versuch	
C ₁₃	156	78.39	—	78.97
H ₁₃	13	6.53	—	6.84
O	16	8.04	—	—
N	14	7.04	6.87	—
	<hr/>			
	199	100.00.		

Die Umwandlung des Oeles in dieses Acetylmonomethylnaphtylamin war eine vollständige, so dass die Bildung von Dimethylnaphtylamin bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Naphtylamin nicht nachgewiesen werden konnte. Das Monomethylnaphtylamin hatte sich zu ca. 25 pCt. gebildet.

Einwirkung von Jodmethyl auf α -Naphtylamin.

Da das Chlormethyl kein Dimethylnaphtylamin geliefert hatte, so wurde der Versuch gemacht, mittelst Jodmethyl das Dimethylnaphtylamin zu bereiten.

Dimethylnaphtylamin C₁₀H₇(CH₃)₂N

Es wurde 1 Mol. Naphtylamin, in Methylalkohol gelöst, mit etwas mehr als 2 Mol. Jodmethyl in geschlossenen Röhren bei 100° einen

Tag hindurch erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwich eine geringe Menge eines Gases, das als Methyläther erkannt wurde. Nachdem ich den Methylalkohol und das überschüssige Jodmethyl auf dem Wasserbade verdampft hatte, wurde das Reactionsproduct mit Alkali versetzt und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, um unangegriffenes Naphtylamin als in Aether unlösliches Sulfat zu fällen. Es wurde dabei jedoch kein Niederschlag von schwefelsaurem Naphtylamin erhalten; die Schwefelsäure nahm aber das schon erwähnte ölige, rothe Aussehen wieder an. Die ätherische Lösung hinterliess ausser kleinen Verunreinigungen keinen Rückstand; das Reactionsproduct war vollständig in die Schwefelsäure übergegangen.

Die Schwefelsäure wurde mit Alkali versetzt und mit Aether behandelt; der ätherische Auszug, der eine schöne, blaue Fluorescenz zeigte, hinterliess ein Oel, das, mit festem Kaliumhydrat geschüttelt und wiederholt destillirt, constant bei 267° (uncorr.) siedete. Die Verbrennungen dieses Oels ergaben Zahlen, welche dem Dimethylnaphtylamin entsprechen.

	Theorie		Versuch	
C ₁₂	144	84.21	84.51	83.93
H ₁₃	13	7.60	7.67	7.57
N	14	8.19	—	—
	171	100.00.		

Auch das Platinsalz wurde dargestellt; dasselbe ist eine hellgelbe, in sternförmig gruppirten, platten Nadeln krystallisirende Verbindung. Es lässt sich, lufttrocken, unzersetzt einer Temperatur von 100° aussetzen.

Die Formel $\text{Pt Cl}_4 + 2(\text{C}_{10} \text{H}_7 (\text{CH}_3)_2 \text{N}, \text{H Cl})$ verlangt folgende Werthe

	Theorie		Versuch	
Pt	26.23	26.08	26.17	26.17

Das Dimethylnaphtylamin ist ein hellgelbes, stark lichtbrechendes Oel, das eine schöne, intensiv grüne Fluorescenz zeigt; es hat einen dem Petroleum ähnlichen Geruch, löst sich leicht in Aether, Alkohol und Säuren, in verdünnter Schwefelsäure mit rother Farbe. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung des Oeles eine purpurrothe Farbe, die beim Stehen an der Luft in ein schönes Violett übergeht.

Um nachzuweisen, ob sich nur Dimethylnaphtylamin oder zum Theil auch das Monomethylnaphtylamin bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Naphtylamin gebildet habe, wurde ein Theil des Oeles mit Essigsäureanhydrid erhitzt; indessen bildete sich die oben charakteri-

sirte Acetylverbindung nicht. Es war also ausschliesslich das Dimethylnaphtylamin entstanden und zwar entsprach die Ausbeute der theoretisch möglichen Menge.

Trimethylnaphtylammoniumjodid $C_{10}H_7(CH_3)_3NJ$.

1 Mol. Dimethylnaphtylamin wurde mit etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl bei 100° in geschlossenen Röhren digerirt.

Jedoch erst nach vieltägigem Erhitzen zeigte sich eine Umwandlung des Inhalts der Röhren, die nunmehr fast vollkommen mit gut ausgebildeten Krystallen angefüllt waren. Die Anwesenheit von Methylalkohol ist der Reaction hinderlich, da sich viel Methyläther bildet. Der Inhalt der Röhren wurde zunächst auf dem Wasserbade erhitzt, um das überschüssige Jodmethyl zu vertreiben; es blieb dabei ein fester Körper zurück, der durch nur geringe Mengen eines Oeles verunreinigt war. Der Körper wurde mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt und so von dem Oel getrennt, welches sich als Dimethylnaphtylamin zu erkennen gab.

Schon das Verhalten des festen Körpers gegen Alkali — Natronlauge veränderte ihn nicht — charakterisirte ihn als ein Ammoniumjodid; die Jodbestimmungen ergaben Zahlen, welche dem Trimethylnaphtylammoniumjodid entsprachen.

	Theorie	Versuch	
J	40.57	40.47	40.61

Das Jodid war über Schwefelsäure getrocknet worden, da es sich, bei 100° leicht zersetzt, wenn Spuren von Feuchtigkeit noch zugegen sind.

Zur weiteren Bestätigung wurde das Trimethylnaphtylammoniumjodid noch in das Platinsalz übergeführt; das Jodid wurde in Wasser gelöst und durch Schütteln mit frisch gefälltem Silberchlorid in das gut krystallisirende Trimethylnaphtylammoniumchlorid, $C_{10}H_7(CH_3)_3NCl$, verwandelt. Die Analyse des Platinsalzes $PtCl_4 + 2(C_{10}H_7CH_3)_3(NCl)$ lieferte folgendes Resultat:

	Theorie	Versuch
Pt	25.29	25.45

Das Trimethylnaphtylammoniumjodid krystallisirt in schönen, grossen, schwach gelblich grün gefärbten, platten Nadeln, welche leicht in heissem und kaltem Wasser mit grünlicher Farbe lösen. Bei 164° (uncorr.) spaltet sich das Jodid in Dimethylnaphtylamin und Jodmethyl.

Es wurden noch Versuche angestellt, ob sich nicht bei einer höheren Temperatur, als bei 100° , oder bei Anwendung eines grossen

Ueberschusses von Jodmethyl eine schnellere und vollständigere Ueberführung des Dimethylnaphtylamins in das Trimethylnaphtylammoniumjodid bewirken lasse; in beiden Fällen war indessen das Ergebniss ein weniger günstiges, als das durch mehrtägiges Erhitzen von je 1 Mol. der beiden genannten Verbindungen bei 100° erzielte.

Trimethylnaphtylammoniumhydroxyd $C_{10}H_7(CH_3)_3N(OH)$.

Schliesslich wurde die Hydroxylverbindung dargestellt, indem eine wässrige Lösung des Trimethylnaphtylammoniumjodids mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt wurde. Die wässrige Lösung wurde darauf eingedampft und hinterliess einen an der Luft zerfliesslichen Körper. Derselbe hatte einen stark basischen Charakter, zog beim Stehen schnell Kohlensäure an und bildete gut krystallisirende Salze.

Das Methylnaphtylamin habe ich vornehmlich zu dem Zweck dargestellt, um zu versuchen, ob man, von demselben ausgehend, auf dem nämlichen Wege zu höheren Homologen des Naphtylamins gelangen könne, den Hofmann und Martius bei der Darstellung der Homologen des Anilins aus Methylanilin eingeschlagen haben. Das Methylnaphtylamin scheint in der That durch Erhitzen in durchaus analoger Weise umgewandelt zu werden und behalte ich mir vor, der Gesellschaft über diese Versuche weitere Mittheilungen zu machen.

160. Ferd. Tiemann und Nagajosi Nagai: Ueber Abkömmlinge der Kaffeesäure und der Hydrokaffeesäure, sowie die Synthese der Kaffeesäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXIII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 23. Juli 1877 von Hrn. Tiemann.)

Wir haben vor einiger Zeit mitgetheilt¹⁾, dass die Ferulasäure sich mittelst der Natriumacetat-Essigsäureanhydrid-Reaction synthetisch aus Vanillin darstellen lässt und auf die wahrscheinlichen Beziehungen der Ferulasäure zu der Kaffeesäure aufmerksam gemacht. Es ist uns inzwischen gelungen, den experimentellen Nachweis zu führen, dass die Ferulasäure eine Monomethylkaffeesäure ist. Das häufige Auftreten von Protocatechusäure und Brenzcatechin unter den Zersetzungsproducten der durch pflanzenphysiologische Prozesse erzeugten Materie verleiht den höher gegliederten Verbindungen, welche mit den beiden genannten Substanzen in nahem Zusammenhange stehen, ein vermehrtes Interesse; wir haben daher die Kaffeesäure, welche, wie sich aus den von uns angestellten Versuchen ergibt, unzweifelhaft der Protocatechurreihe angehört, wie auch ihre Derivate etwas eingehender studirt und

¹⁾ Diese Berichte IX, 54, 416.