

Der Geruch ist dem des Phentriazins selbst sehr ähnlich. Die Verbindung siedet nicht ganz ohne Zersetzung bei 250—255°.

Der oben mit »A« bezeichnete unlösliche Rückstand tritt nicht bei jeder Reduction auf. Man reinigt ihn durch öfteres Umkrystallisieren aus Benzol, wobei man schliesslich schneeweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 162° bekommt. Der Stickstoffbestimmung nach ist es die Monoacetylverbindung des Orthoamidophenylhydrazins.

Ber. für C_6H_4	$\begin{matrix} \text{NHNHCOCH}_3 \\ \text{N} \end{matrix}$	Gefunden
N	25.45	25.44 pCt.

Leider hatte ich eine zu geringe Menge von dieser Substanz, um sie ausführlicher zu untersuchen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Universitätslaboratorium Zürich.

500. Aug. Bischler und S. Brodsky: Ueber Metanitro- und Parabromorthonitrophenylhydrazin.

(Eingegangen am 22. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Metanitrophenylhydrazin wurde wie die entsprechende Ortho-Verbindung dargestellt. Der Verlauf der Reaction ist ganz ähnlich, nur wurde bei der Reduction des Diazokörpers eine Abweichung bemerkt. Jeder Tropfen des Zinnchlorürs bringt einen röthlichen, flockigen Niederschlag hervor; derselbe nimmt so lange zu, bis ungefähr die Hälfte der Zinnchlorürlösung hinzugegeben ist; dann nimmt er wiederum ab. Wahrscheinlich wird anfangs der Diazokörper durch die Zinnchlorürlösung ausgeschieden und bei weiterem Zusatz reducirt.

Nach beendigter Reduction wird der Niederschlag abgesaugt, ausgewaschen, in viel heissem Wasser gelöst und durch die warme, braune Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte hellgelbe Lösung scheidet beim Erkalten das salzsaure *m*-Nitrophenylhydrazin in losen, kurzen, durchsichtigen, gelb gefärbten Tafeln aus.

Der Chlorgehalt der exsiccatorgetrockneten Substanz entspricht der Formel $C_6H_4(NO_2)NHNH_2, HCl$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	18.73	18.80 pCt.

Das salzsaure Salz ist in der Kälte wenig löslich in Wasser und Alkohol, leicht in der Wärme; in concentrirter Salzsäure ist es auch in der Wärme nur spärlich löslich. Aus der Fehling'schen Lösung wird schon in der Kälte Kupferoxydul ausgeschieden; beim Erwärmen wird auch ammoniakalische Silbernitratlösung reducirt; ebenso wird Platinchlorid reducirt. Durch Alkalien wird es zersetzt.

Bei verschiedenen Darstellungen wurden Ausbeuten von 50 bis 60 pCt. der Theorie bekommen.

Die Base gewinnt man aus dem salzsauren *m*-Nitrophenylhydrazin, indem man dasselbe mit Natriumacetat zersetzt. Aus Alkohol krystallisirt bildet sie feine, kanariengelbe, faserige Nadelchen vom Schmelzpunkt 93°.

Ber. für C ₆ H ₇ N ₃ O ₂		Gefunden	
		I.	II.
C	47.06	47.05	— pCt.
H	4.57	4.75	— »
N	27.45	—	27.08 »

Das Metanitrophenylhydrazin ist in kaltem Alkohol wenig, leicht in warmem löslich; ebenfalls leicht löslich in warmem Benzol und spärlich in kaltem; schwer löslich in siedendem Wasser. Ferner ist es in der Kälte ausgiebig löslich in Eisessig und in Chloroform.

Die Verbindung zeigt alle Eigenschaften der Hydrazine; sie giebt leicht Condensationsproducte mit Aldehyden und Ketonen.

Schwefelsaures Salz, (C₆H₄(NO₂)NHNH₂)₂H₂SO₄.

Wird eine ätherische Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich sofort ein voluminöser, gelber Niederschlag aus. Derselbe wird aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, aus welchem er sich in Form von gelben Krystalldrusen ausscheidet. Es ist ein Ueberschuss an Schwefelsäure zu vermeiden, da sich das Salz sehr leicht darin löst und sich nicht mehr ausscheidet.

	Berechnet	Gefunden
S	10.52	10.28 pCt.

Das schwefelsaure Salz ist in heissem Wasser und Eisessig leicht löslich, schwer in siedendem Alkohol und unlöslich in Aether und Benzol.

Monoacetylmetanitrophenylhydrazin, C₆H₄(NO₂)NHNHCOCH₃.

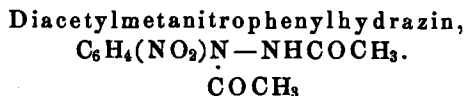
Ein Gramm der Base wurde mit überschüssigem Eisessig etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und das Reactionsproduct aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Acetylverbindung krystallisirt in goldgelb gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 145°.

Der Stickstoffgehalt stimmt für obige Formel.

	Berechnet	Gefunden
N	21.54	21.63 pCt.

Die Monoacetverbindung ist in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig ausgiebig löslich, schwerer in kaltem Benzol; reichlich löslich in kochendem Wasser.



Diese Verbindung wurde aus dem Monoacetkörper oder auch aus der freien Base selbst durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 140—150° dargestellt. Die beim Erkalten gallertartig erstarrende Masse wird in Eisessig aufgenommen und durch geeigneten Zusatz von Wasser zur Krystallisation gebracht; es scheiden sich nach ein paar Tagen braun gefärbte, mit einander verbundene viereckige Tafeln aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Essigsäure zeigen sie den Schmelzpunkt 150°.

	Berechnet	Gefunden
N	17.72	17.89 pCt.

Die Diacetylverbindung ist sehr leicht löslich in heissem Wasser und in den übrigen Lösungsmitteln.

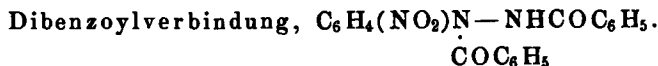


Metanitrophenylhydrazin wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoësäureanhydrid auf 100° erwärmt; das Gemisch schmilzt zu einer rothbraunen Flüssigkeit, welche nach kurzer Zeit erstarrt.

Das Product wird mehrmals mit Wasser ausgekocht; es krystallisirt aus wässrigem Alkohol in gelben, drusenartig vereinigten, prismatischen Nadelchen. Schmelzpunkt 151°.

	Berechnet	Gefunden
N	16.34	16.44 pCt.

Die Monobenzoylverbindung ist schon in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig reichlich löslich, unlöslich in Wasser und ausgiebig löslich in heissem Benzol.



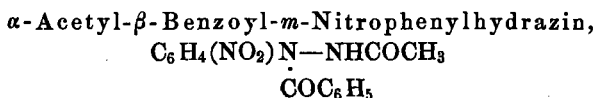
Ein Gramm der Base wird mit 3 g Benzoësäureanhydrid etwa zwei Stunden auf 160—170° erhitzt; das gelbe Oel wird behufs Entfernung der Benzoësäure mit Sodalösung ausgekocht und mit Wasser gewaschen. Der resultirende schwach gelbliche, krystallinische Körper

krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in gelblichen Blättchen. Schmelzpunkt 153°.

	Berechnet	Gefunden
N	11.64	11.74 pCt.

Die Dibenzoylverbindung ist in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich; unlöslich in Wasser.

In letzter Zeit wurde vermittelst des Natriumphenylhydrazins bewiesen, dass in dem dibenzoylirten Phenylhydrazin die beiden Säureradicale an zwei Stickstoffatome gebunden sind. Es war von gewissem Interesse, dasselbe auf anderem Wege zu constatiren, und zu diesem Zwecke wurde das Acetyl-*m*-nitrophenylhydrazin benzoylirt, das Benzoyl-*m*-nitrophenylhydrazin acetylirt. Es müsste in beiden Fällen ein und dasselbe Product entstehen, wären die zwei Wasserstoffatome an dem einen Stickstoffatom ersetzt; dagegen erhalten wir zwei verschiedene Körper, wenn die zwei ersetzten Wasserstoffatome an zwei Stickstoffatome gebunden sind. In Wirklichkeit bilden sich zwei verschiedene Verbindungen.

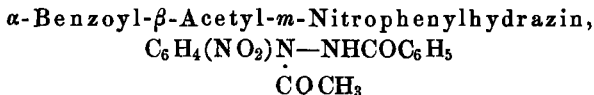


Die Monoacetylverbindung des *m*-Nitrophenylhydrazins wurde mit einem bedeutenden Ueberschuss Benzoësäureanhydrid im Oelbade auf 160° zwei Stunden lang erhitzt; das braune Oel erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Die Benzoësäure wurde wie üblich entfernt.

Das erhaltene Product krystallisirt man am besten mehrmals aus Cumol um. Es scheidet sich daraus langsam in kugelartigen, schwach gelbgefärbten Aggregaten aus. Schmelzpunkt 137°.

	Berechnet	Gefunden
N	14.05	14.27 pCt.

Die Verbindung ist unlöslich in Benzol, schwer löslich in heissem Cumol; in Alkohol und Eisessig ist sie leicht löslich.



Dieses Derivat wird aus dem Benzoyl-*m*-Nitrophenylhydrazin erhalten, indem man dasselbe mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Rückfluss etwa zwei Stunden erhitzt. Aus dem gallertartig erstarrenden Körper wird das Natriumacetat entfernt und aus Cumol umkrystallisirt.

Die Krystalle bilden wenig gelbliche, kugelige Aggregate. Bei 100° sublimiren sie in Form von irisirenden Nadelchen. Schmelzpunkt 147° .

	Berechnet	Gefunden
N	14.05	14.20 pCt.

Die α -Benzoyl- β -Acetylverbindung ist in warmem Alkohol und Eisessig leicht löslich und unterscheidet sich von dem Isomeren, ausser durch den höheren Schmelzpunkt dadurch, dass sie ausgiebig löslich ist in kochendem Benzol, bedeutend leichter in heissem Cumol und ferner durch die Sublimirbarkeit.

Aethyliden-*m*-Nitrophenylhydrazin, $C_6H_4(NO_2)NHN:CHCH_3$.

2 g des Metanitrophenylhydrazins wurden mit 1 g Acetaldehyd kurze Zeit erwärmt und das entstandene dunkelrothe Oel in verdünntem warmem Alkohol aufgenommen. Die neue Substanz scheidet sich in fein krystallinischem Zustande von gelber Farbe aus. Schmelzpunkt 98° .

	Berechnet	Gefunden
N	23.47	23.94 pCt.

Dieses Condensationsproduct ist spärlich löslich in heissem Wasser, reichlich in kaltem Alkohol, Benzol und Aether.

Benzyliden-*m*-Nitrophenylhydrazin, $C_6H_4(NO_2)NHN:CHC_6H_5$.

Wird eine warme alkoholische Lösung des Hydrazins mit Benzaldehyd zusammengebracht, so scheidet sich sofort ein rother krystallinischer Niederschlag aus; derselbe wurde aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Die sternförmig gruppirten carminrothen Nadelchen schmelzen bei $117-118^{\circ}$.

	Berechnet	Gefunden
N	17.43	17.60 pCt.

Das Benzylidennitrophenylhydrazin löst sich schwer in heissem Alkohol, leicht in heissem Eisessig und Benzol; reichlich in kaltem Aether.

Acetonnitrophenylhydrazin, $C_6H_4(NO_2)NHN:C \begin{matrix} CH_3 \\ < \\ CH_3 \end{matrix}$.

2 g Metanitrophenylhydrazinchlorhydrat wurden in essigsaurer Lösung mit 1 g Kali und 0.8 g Aceton auf dem Wasserbade erwärmt; nach kurzer Zeit scheidet sich eine reichliche Menge dunkelroth gefärbter Krystallnadelchen aus. Dieselben wurden etliche mal aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 112° .

	Berechnet	Gefunden
N	21.76	21.62 pCt.

Der Körper ist in heissem Wasser spärlich löslich, dagegen leicht löslich in warmem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Acetophenon-*m*-nitrophenylhydrazin,



Dieses Condensationsproduct entsteht leicht, wenn man Metanitrophenylhydrazin in warmer alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge Acetophenon zusammenbringt. Es wurde aus Benzol umkrystallisirt und sieht dem Acetonproduct ganz ähnlich. Schmelzpunkt 160°.

	Berechnet	Gefunden
N	16.47	16.58 pCt.

Die Verbindung ist in heissem Alkohol schwer löslich, leichter in Benzol oder Aether.

Das Monobenzylmetanitrophenylhydrazin bildet sich leicht aus den Bestandtheilen. Aus Benzol krystallisirt es in fein krystallinischen, orangefelben Nadelchen. Schmelzpunkt 158°.

	Berechnet	Gefunden
N	12.17	12.28 pCt.

Die Substanz ist in heissem Alkohol und Aether spärlich löslich und ausgiebig in warmem Benzol.

Metanitrophenylizindioxyweinsäure scheidet sich als dicker orangefelber, krystallinischer Brei aus, sobald man ein Molekül dioxyweinsaures Natrium, dasselbe in wässriger Lösung mit Salzsäure versetzt, mit einem Molekül Metanitrophenylhydrazinchlorhydrat zusammenbringt. Schmilzt unter Braunfärbung bei 175°.

	Berechnet	Gefunden
N	14.95	15.10 pCt.

Nimmt man zwei Moleküle vom salzsauren Metanitrophenylhydrazin auf ein Molekül dioxyweinsaures Natrium, so ist der Verlauf der Reaction derselbe; der mikrokrystallinische, gelbe Niederschlag stellt aber die Metanitrodiphenylizindioxyweinsäure dar. Der Schmelzpunkt ist schwer zu bestimmen; er liegt bei 200°.

	Berechnet	Gefunden
N	20.19	20.35 pCt.

Beide Körper sind in heissem Wasser, Alkohol, Benzol und Eisessig nur wenig löslich.

Wird Acetessigäther mit der warmen alkoholischen Lösung von *m*-Nitrophenylhydrazin zusammengebracht, so färbt sich das Gemisch röthlich; Wasser scheidet ein Oel aus, das nach kurzer Zeit erstarrt.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in gelbrothen Blättchen. Schmelzpunkt 117°.

Berechnet		
für $C_6H_4(NO_2)NHN : C \begin{cases} CH_3 \\ CH_2COOC_2H_5 \end{cases}$		Gefunden
N	15.85	16.01 pCt.

Das Condensationsproduct ist spärlich löslich in heissem Wasser, sehr leicht löslich in den anderen warmen Lösungsmitteln.

Metanitrodiphenylsulfosemicarbazid entsteht beim Erwärmen der alkoholischen Lösung eines Moleküls Nitrophenylhydrazin und eines Moleküls Phenylsenfö. Die kugligen, dunkelgelben Aggregate schmelzen bei 146—147°.

Berechnet		
für $C_6H_4(NO_2)NHNHCSNH C_6H_5$		Gefunden
N	19.46	19.44 pCt.

Die Sulfoverbindung ist in heissem Alkohol leicht löslich, dagegen schwer in Benzol und Eisessig.

Ueber die Reduction des Metanitrophenylhydrazins.

Versuche, die Metanitrobase durch Zinnchlorür oder Natriumamalgam zum Amidokörper zu reduciren, hatten keinen Erfolg. Es bildet sich dabei vielmehr das Metaphenylendiamin. Schmelzpunkt der dargestellten Diacetverbindung 185°.

Ein etwas besseres Resultat bekamen wir bei der Reduction des Acetylmelanitrophenylhydrazins. Die Reduction wurde mit Natriumamalgam in saurer alkoholischer Lösung vorgenommen. Der gewonnene Körper konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden, deshalb wurde er mit Eisessig gekocht. Aus verdünnter Essigsäure krystallisirt die acetylrte Verbindung in Form von kleinen, dicken, dunkelgelben Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 150—151°.

Ber. für $C_6H_4 \begin{cases} NHCOCH_3 \\ NHNHCOCH_3 \end{cases}$		Gefunden
N	20.29	20.55 pCt.

Versuche, das Paranitrophenylhydrazin zu gewinnen, haben trotz aller Mühe kein positives Resultat ergeben.

Zu der Diazoverbindung des Paranitranilins in salzsaurer Lösung wurde Zinnchlorür tropfenweise unter guter Kühlung hinzugegeben; zuerat scheidet sich ein dicker Niederschlag aus (wahrscheinlich der Diazokörper), der bei weiterem Zusatz von Zinnchlorür unter Stickstoffentwicklung sich zersetzt. Trägt man umgekehrt die Diazochloridlösung in Zinnchlorürlösung ein, so ist das Resultat dasselbe.

Die Reactionsflüssigkeit wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Beim Alkalischemachen scheidet sich ein Niederschlag aus, der aus viel Wasser in gelben Nadelchen krystallisirt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol, Benzol und Wasser zeigen sie

den Schmelzpunkt 137° , um 10° niedriger als der Schmelzpunkt des Paraphenylendiamins. Der Stickstoffgehalt stimmt auch für diesen Körper.

	Berechnet	Gefunden
N	25.92	25.32 pCt.

Parabromorthonitrophenylhydrazin, $C_6H_3Br(NO_2)NHNH_2$.

Das Parabromnitrophenylhydrazin wurde genau nach der Vorschrift für das *o*- und *m*-Nitrophenylhydrazin gewonnen. Der Verlauf der Reaction ist ganz derselbe, wie bei dem Metanitroproduct.

Das salzsaure Salz ist in warmem Wasser leicht löslich und scheidet sich aus demselben in gelblich rothen Nadelchen aus.

	Ber. für $C_6H_3Br(NO_2)NHNH_2, HCl$	Gefunden
Cl + Br	42.87	42.75 pCt.

Wird die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit essigsauerm Natrium versetzt, so scheidet sich ein dunkelrother, voluminöser Niederschlag aus. Aus Benzol krystallisirt derselbe in dunkelrothen, seidenglänzenden Fasern. Schmelzpunkt 130° .

	Berechnet	Gefunden	
für $C_6H_3Br(NO_2)NHNH_2$		I.	II.
C	42.85	42.71	— pCt.
H	2.68	2.83	— „
N	18.10	—	18.25 „

Das Parabromorthonitrophenylhydrazin ist in kaltem Wasser unlöslich, schwer löslich in heissem; es ist ausgiebig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Eisessig und Benzol.

Silbernitrat- und Platinchloridlösung wird durch die Base leicht reducirt.

Schwefelsaures Salz, $(C_6H_3Br(NO_2)NHNH_2)_2H_2SO_4$.

Die alkoholische Lösung der Base wurde mit Schwefelsäure versetzt, wobei sich das Salz in Form eines mikrokrySTALLINISCHEN, röthlichen Pulvers ausschied. Dasselbe ist in kaltem Alkohol und Benzol wenig löslich, in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden
S	5.70	5.47 pCt.

Ameisensäureverbindung, $C_6H_3Br(NO_2)NHNHCHO$.

Gleiche Menge der Base und Ameisensäure wurden eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das braungefärbte Reactionsproduct krystallisirt aus Alkohol in hellgelben, feinen, zusammengeballten Nadelchen. Schmelzpunkt 191° .

	Berechnet	Gefunden
N	16.15	16.29 pCt.

Die Formylverbindung ist in heissem Alkohol und Benzol reichlich löslich.

Acetylverbindung, $C_6H_3Br(NO_2)NHNHCOCH_3$.

Dargestellt mit Eisessig. Aus Eisessig krystallisirt sie in seidenglänzenden, dünnen, citronengelben Nadelchen, Schmelzpunkt 173° . Das Acetylderivat ist spärlich löslich in kaltem Benzol und Eisessig, mehr in Alkohol, in diesen warmen Flüssigkeiten leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden
N	15.33	15.64 pCt.

Benzoylverbindung, $C_6H_3Br(NO_2)NHNHCO C_6H_5$.

Dargestellt aus der Bromnitrobase mit Benzoësäureanhydrid bei 130° . Die gelbe krystallinische Reactionsmasse wird zuerst von der Benzoësäure befreit und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Grosse, stark glänzende, goldgelbe Blätter. Schmelzpunkt 185° .

	Berechnet	Gefunden
N	12.50	12.61 pCt.

Die Benzoylverbindung wird von Alkohol, Aether und Benzol in der Kälte schwer, reichlich beim Erwärmen aufgenommen.

Das Parabromorthonitrophenylhydrazin reagirt leicht mit Aldehyden und Ketonen.

Die Benzylidenverbindung krystallisirt aus Alkohol in feuerrothen, voluminösen Nadeln vom Schmelzpunkt 207° .

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_3Br(NO_2)NHN:CHC_6H_5$		
N	13.12	13.10 pCt.

Das Condensationsproduct mit Acetophenon hat dasselbe Aussehen und schmilzt bei 148° .

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_3Br(NO_2)NHN:C.(CH_3)C_6H_5$		
N	12.57	12.87 pCt.

Parabromorthonitrodiphenylsemicarbazid,
 $C_6H_3Br(NO_2)NHNHCSNHC_6H_5$.

Werden gleiche Moleküle von der Base und Phenylsenföl in alkoholischer Lösung zuzumengebracht, so scheidet sich sofort ein dicker mikrokrySTALLINISCHER, gelbrother Niederschlag aus, den man nur schwer umkrystallisiren kann. Schmelzpunkt des rohen Products $160-164^\circ$.

	Berechnet	Gefunden
N	15.39	15.26 pCt.

Die Verbindung ist spärlich löslich in Alkohol und Eisessig in der Kälte, leicht in der Wärme; in Aether und in Benzol weniger als in Alkohol löslich.

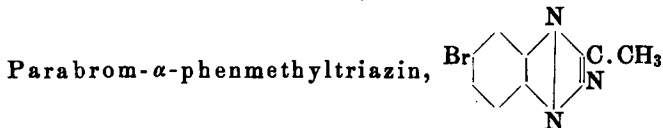


Beim Reduciren der Formylverbindung des Parabromorthonitrophenylhydrazins mit Natriumamalgam und Eisessig in alkoholischer Lösung unter Kühlung entsteht der obengenannte Körper. Um ihn rein zu gewinnen, wird der Alkohol abgedunstet, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, mit Ferricyankalium oxydirt, von Unreinheiten abfiltrirt und mit viel concentrirtem Alkali versetzt. Es scheidet sich ein schmutzig brauner Körper aus, den man durch Leinwand abfiltrirt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Er krystallisirt in canariengelben, voluminösen, feinen Nadelchen.

Ber. für $C_6H_3BrN_3CH$		Gefunden		
		I.	II.	
C	40.00	39.92	—	pCt.
H	1.90	2.31	—	»
N	20.00	—	20.25	»

Das Bromphentriazin ist spärlich löslich in kaltem Wasser, ausgiebig in heissem. Durch concentrirtes Alkali wird die Base aus der Lösung vollständig ausgeschieden. In den übrigen Lösungsmitteln auch in der Kälte leicht löslich. Sie Salze sind in Wasser leicht löslich.

Das Bromphentriazin besitzt denselben Alkaloidgeruch, wie das Phentriazin selbst.



Diese Base wurde aus dem Acetylparabromorthonitrophenylhydrazin genau so dargestellt, wie die anderen drei bis jetzt bekannten Phentriazine. Die bei dem oben beschriebenen Producte angewandte Reinigungsmethode wird auch hier gebraucht. Aus Wasser krystallisirt die Verbindung in goldgelben, voluminösen Blättchen. Schmelzpunkt 115° . Der Geruch ist der des Phentriazins.

Berechnet für obige Formel		Gefunden	
C	42.85	42.71	pCt.
H	2.68	2.83	»

Das Bromphenmethyltriazin ist in kaltem Wasser wenig löslich, leicht in heissem; leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol und Eisessig.

Die Ausbeute an Phentriazinproduct ist nur gering.

Universitätslaboratorium Zürich.