

Desaminierungsreaktionen, 35<sup>1)</sup>**Zerfall von 5-Norbornen-2-diazonium-Ionen. Derivate des Bicyclo[3.1.1]hept-2-ens**

Wolfgang Kirmse\*, Norbert Knöpfel, Karin Loosen, Rainer Siegfried und Heinz-Jürgen Wroblowsky

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,

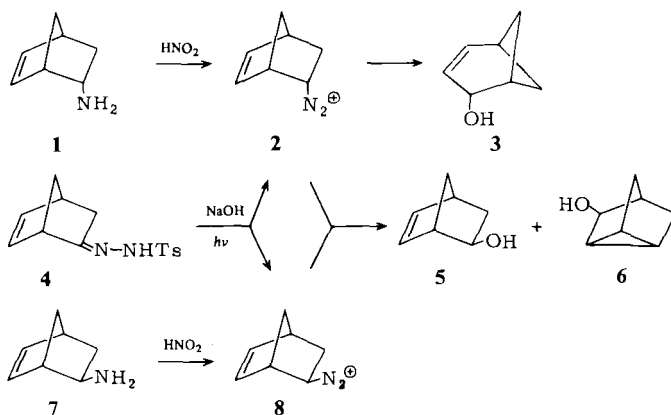
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 3. September 1980

**Deamination Reactions, 35<sup>1)</sup>****Decomposition of 5-Norbornene-2-diazonium Ions. Derivatives of Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene**

Photolysis of 5-norbornene-2-one tosylhydrazone (**4**) in aqueous sodium hydroxide afforded 4% of 3-norpinen-2-ol (**3**) in addition to 5-norbornen-2-ol (**5**, 10%) and nortricyclanol (**6**, 86%). **3** arises from 5-norbornene-2-*endo*-diazonium ions (**2**) as shown by the nitrous acid deamination of the epimeric amines **1** and **7**. 3-Norpinen-2-one (**12**) was isolated by oxidation of the deamination products followed by preparative g.l.c. **3** and **12** were synthesized independently from norpinan-2-one (**9**) *via* sulfonylation and sulfoxide pyrolysis. The norbornene  $\rightarrow$  norpinene rearrangement is slightly enhanced by 1-OCH<sub>3</sub>. The deamination of 1-methoxy-5-norbornen-2-*endo*-amine (**14**) produced 10% of **12**, as compared to 5.6% of **3** from **1**.

Kationische Umlagerungen von Bicyclo[2.2.1]heptan (Norbornan)-Derivaten in die energiereicheren Bicyclo[3.1.1]heptan (Norpinan)-Derivate sind relativ selten<sup>2)</sup>. In einer früheren Arbeit<sup>3)</sup> erzeugten wir 5-Norbornen-2-diazonium-Ionen (**2**, **8**) durch Belichtung von 5-Norbornen-2-on-to-



sylhydrazone (**4**) in Natronlauge/1,2-Dimethoxyethan. Die GC-Analyse der Produkte zeigte nur 5-Norbornen-2-ol (**5**) und Nortricyclanol (**6**). Nach katalytischer Hydrierung fanden wir neben **6** und 2-Norbornanol (aus **5**) auch 1.2% 2-Norpinanol, das vermutlich aus 3-Norpinen-2-ol (**3**) entstanden war. Die Bildung von **3** durch Wanderung von C-7 erschien demnach unbedeutend.

Chem. Ber. 114 (1981)

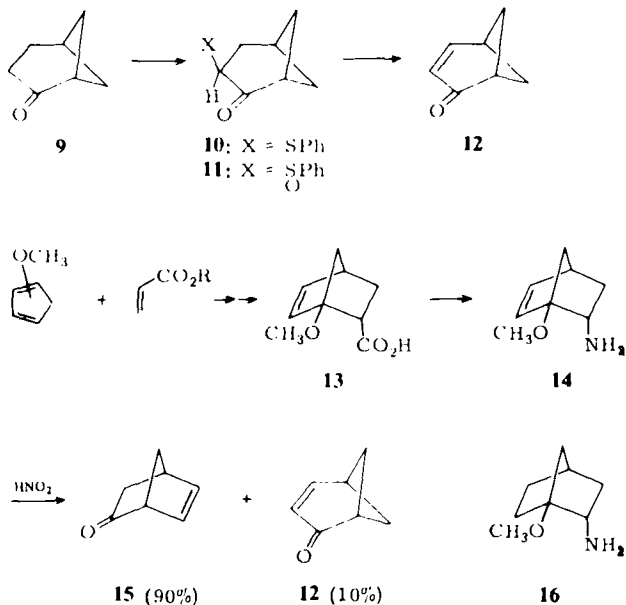
© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1981

0009-2940/81/0303-1187 \$ 02.50/0

Inzwischen konnten wir unter verbesserten Trennbedingungen **3** direkt nachweisen, und zwar in deutlich höherer Ausbeute als die früheren Versuche erwarten ließen (zur Identifizierung s. u.). Die Produktverteilung bei Belichtung von **4** in wäßriger Natronlauge war nur wenig von der Basenkonzentration abhängig (Tab.). Die photochemische Variante<sup>4)</sup> der Bamford-Stevens-Reaktion<sup>5)</sup> erzeugt aus **4** zunächst die Diazoverbindung und hieraus durch Protonierung ein Gemisch der *endo*- und *exo*-Diazonium-Ionen (**2**, **8**). Wir nahmen an, daß **3** nur aus dem *endo*-Diazonium-Ion **2** entsteht und fanden dies durch Desaminierung von *endo*- und *exo*-5-Norbornen-2-amin (**1**, **7**) mit Natriumnitrit in wäßriger Perchlorsäure (pH 3.5) bestätigt (Tab.). Die unterschiedliche Ausbeute an **5** aus **1** und **7** läßt vermuten, daß **5** teilweise durch direkte Substitution aus dem *endo*-Diazonium-Ion **2** hervorgeht. Hierfür spricht auch der erhöhte Anteil von **5** in Natronlauge (Tab.), der durch Zusatz des wenig polaren 1,2-Dimethoxyethans noch gesteigert wird<sup>3)</sup>.

Tab. Produkte aus 5-Norbornen-2-diazonium-Ionen (**2**, **8**)

Ausgangsmaterial	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b>4</b> , 0,1 N NaOH, <i>hν</i>	4.0	9.5	86.5
<b>4</b> , 0,2 N NaOH, <i>hν</i>	4.1	9.9	86.0
<b>4</b> , 0,5 N NaOH, <i>hν</i>	4.9	10.4	85.7
<b>4</b> , 1,0 N NaOH, <i>hν</i>	3.8	11.0	85.2
<b>1</b> , NaNO <sub>2</sub> , HClO <sub>4</sub> (pH 3.8)	5.6	7.3	82.1
<b>7</b> , NaNO <sub>2</sub> , HClO <sub>4</sub> (pH 3.8)	–	1.4	98.6



Während sich **3** nicht präparativ abtrennen ließ, konnten wir nach vollständiger Oxidation des Alkoholgemischs das Keton **12** durch Destillation anreichern und durch Gaschromatographie isolieren. Die IR- und NMR-Spektren sprachen eindeutig für ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Keton. Zum Vergleich stellten wir **12** und **3** auf unabhängigen Weg her. In 2-Norpinanon (**9**)<sup>6)</sup> wurde durch Sulfonylierung und Sulfoxid-Pyrolyse<sup>7)</sup> eine Doppelbindung eingeführt. Das so gewonnene Präparat war mit dem aus **4** durch Belichtung und Oxidation erhaltenen identisch. **12** wurde katalytisch

glatt zu **9** hydriert. Die Reduktion mit Natriumborant ergab **3** und 2-Norpinanol im Verhältnis 1.5 – 2 : 1, jedoch lieferte Natriumborant in Gegenwart von Cer(III)-chlorid<sup>8)</sup> reines **3**. Die katalytische Hydrierung von **3** mit Pd-Kohle führte zu 2-Norpinanon (**9**) und 2-Norpinanol im Verhältnis 4 : 1. Dies ist der Grund, weshalb früher<sup>3)</sup> bei der Hydrierung des Alkoholgemischs aus **4** so wenig 2-Norpinanol gefunden wurde.

Die Beteiligung von C-7 am Zerfall des *endo*-Diazonium-Ions **2** ist mit 5 – 6% zwar größer als ursprünglich angenommen, aber immer noch gering im Vergleich zu einigen 1-substituierten Norbornandiazonium-Ionen<sup>1,3)</sup>. Wir prüften daher, ob auch im Norbornen-System durch ladungsstabilisierende Gruppen in 1-Position die Ausbeute an Norpinen-Derivaten erhöht wird. Eine Methylgruppe brachte lediglich eine Steigerung auf 7 – 8%; allerdings wurde dieses Resultat durch Tosylhydrazon-Photolyse und nicht mit dem reinen *endo*-Diazonium-Ion erhalten<sup>9)</sup>. Wir stellten nun durch Diels-Alder-Reaktion von Methoxycyclopentadien mit Acrylsäure-methylester<sup>1)</sup> und Curtius-Abbau der *endo*-Carbonsäure **13** 1-Methoxy-5-norbornen-2-*endo*-amin (**14**) her. Die Desaminierung von **14** mit Natriumnitrit in Perchlorsäure (pH 3.5) ergab 5-Norbornen-2-on (**15**) und 3-Norpinen-2-on (**12**) im Verhältnis 9 : 1 mit 91% Ausbeute. Dieses Ergebnis bleibt weit hinter der Desaminierung des gesättigten Amins **16** zurück, die 30% Norpinan-2-on (**9**) lieferte<sup>1)</sup>. Der negative Einfluß einer Doppelbindung, auf die Norbornan → Norpinan-Umlagerung kann auf erhöhte Ringspannung, Änderungen der Molekülgeometrie oder induktive Effekte zurückgehen. Da Bindungslängen und -winkel in Norbornan und im „gesättigten Teil“ des Norbornens sich kaum unterscheiden<sup>10)</sup> und der induktive Effekt einer Doppelbindung nur 20 – 30% einer Methoxygruppe ausmacht<sup>11,12)</sup>, halten wir die höhere Ringspannung<sup>13,14)</sup> für maßgebend.

## Experimenteller Teil

*Belichtung von Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on-p-tolylsulfonylhydrazon (4):* a) Produktverteilung: Jeweils 276 mg (0.1 mmol) **4** wurden, in 10 ml Natronlauge (Konzentration s. Tab.) gelöst, in einem Quarz-Ringgefäß 30 min mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Hanau Q 81) belichtet. Man sättigte die Lösung mit Natriumchlorid, schüttelte viermal mit je 2.5 ml Ether aus, trocknete über Magnesiumsulfat und analysierte durch GC: 50-m-Kapillarsäule, belegt mit Carbowax + KOH, 120 °C, 1 ml N<sub>2</sub>/min; Retentionszeiten (min): **5** 16.9, **3** 17.8, **6** 19.5.

b) Präparative Belichtung und Oxidation des Alkohol-Gemischs: 72.1 g (0.26 mol) **4** und 41.7 g (1.04 mol) Natriumhydroxid in 1300 ml Wasser ergaben nach Belichtung und Ether-Extraktion 24.1 g (84%) Alkohol-Gemisch. Hiervon wurden jeweils 6 g (55 mmol) in 20 ml Methylenchlorid mit 36 g (0.36 mol) Chromtrioxid und 57 g (0.72 mol) Pyridin in 230 ml Methylenchlorid bei Raumtemp. 40, 60, 80 und 125 min gerührt (Herstellung des Pyridin · CrO<sub>3</sub>-Komplex nach Lit.<sup>15)</sup>). Die dekantierte Lösung verdünnte man mit Ether auf 800 ml, wusch mit Natriumsulfatlösung, 2 N HCl, NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser und trocknete über Magnesiumsulfat. GC-Analyse zeigte nur nach 125 min vollständige Oxidation; die übrigen Ansätze wurden vereinigt und erneut mit 2.4 g (24 mmol) Chromtrioxid und 3.9 g (48 mmol) Pyridin oxidiert. Aufarbeitung wie oben und Destillation i. Vak. ergab insgesamt 17.0 g (71.5%) Keton-Gemisch, Sdp. 68 – 72 °C/18 Torr. Nach Destillation über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne enthält die letzte Fraktion (1.45 g, Sdp. 71 – 73 °C/18 Torr) 6% **12**. Die Hauptfraktion (13 g, Sdp. 69 – 71 °C/18 Torr) wurde erneut über eine 30-cm-Füllkörper-Kolonne destilliert und ergab als letzte Fraktion 1.1 g mit ca. 6% **12**. Die beiden angereicherten Fraktionen wurden durch präparative GC getrennt: 6-m-Säule mit 20% Carbowax + 3% KOH auf Chromosorb W, 145 °C, 120 ml He/min. Retentionszeiten (min): Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on 28, Tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan-3-on 38.5, Bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-on (**12**) 48. Die Spektren von **12** waren identisch mit denen eines unabhängig dargestellten Präparats, s. u.

*Desaminierung von endo- und exo-5-Norbornen-2-amin (1, 7):* Zu jeweils 70 mg (0.64 mmol) der Amine **1**<sup>16</sup> bzw. **7**<sup>17</sup> (GC-Reinheit 99.8%) in 70 ml verd. Perchlorsäure von pH 3.8 tropfte man 0.3 g (4.34 mmol) Natriumnitrit in 5 ml Wasser und rührte 12 h, wobei der pH-Wert durch Zugabe von verd. Perchlorsäure konstant gehalten wurde (Glaselektrode). Nach Sättigen mit Kochsalz wurde die wäßrige Lösung mit Ether extrahiert. Die Etherauszüge trocknete man über Magnesiumsulfat, behandelte zur Entfernung von Salpetrigsäureestern mit Lithiumalanat und analysierte durch GC (Bedingungen wie oben, Ergebnisse vgl. Tab.).

*Bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-on (12):* Aus 5.97 g (58 mmol) Diisopropylamin in 60 ml trockenem Tetrahydrofuran und 35.5 ml einer 15proz. Butyllithium-Lösung in Hexan (58 mmol) erzeugte man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  Lithium-diisopropylamid. Nach 15 min tropfte man 3.0 g (27 mmol) Bicyclo[3.1.1]heptan-2-on (**9**)<sup>6</sup> zu und rührte 1 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$ . Die kalte Lösung des Enolats tropfte man unter Argon zu einer bei Raumtemp. gerührten Lösung von 11.9 g (54 mmol) Diphenyldisulfid in 60 ml trockenem Tetrahydrofuran. Nach 3 h wurde mit 300 ml Ether und 30 ml 10proz. Salzsäure geschüttelt. Die organische Phase wusch man noch viermal mit 10proz. Salzsäure, entsäuerte mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und trocknete über Magnesiumsulfat. Man engte i. Vak. ein, bis überschüssiges Diphenyldisulfid auszukristallisieren begann, und trennte durch Säulenchromatographie (Säule  $50 \times 1.25$  cm) an Kieselgel 60 mit Ether/Hexan (40:60) Diphenyldisulfid ( $R_F = 0.87$ ) von **10** ( $R_F = 0.48$ ), Ausb. 3.52 g (59%). – NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.35\text{--}3.1$  m (8H), 3.97 m (1H), 7.1–7.7 m (5H).

Zu 3.52 g (16 mmol) **10** in 150 ml trockenem Methylenchlorid tropfte man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter Argon innerhalb 30 min 2.76 g (16 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure in 140 ml Methylenchlorid. Nach 3 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zeigte DC (Kieselgel, Ether/Hexan = 80:20, **10**  $R_F = 0.73$ , **11**  $R_F = 0.32$ ) vollständige Umsetzung von **10** an. Man schüttelte mit 800 ml Ether und 350 ml 10proz.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung, wusch die organische Phase zweimal mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, trocknete über Magnesiumsulfat und entfernte die Lösungsmittel i. Vak.; Ausb. 3.19 g (86%) **11**, das ohne Reinigung weiter umgesetzt wurde.

3.19 g (13.6 mmol) **11** und 1.27 g (13.6 mmol) Calciumcarbonat in 150 ml trockenem  $\text{CCl}_4$  erwärmte man unter Rühren in einer Druckbirne 22 h auf  $65^{\circ}\text{C}$ . DC (Kieselgel, Ether/Hexan = 40:60) zeigte unvollständigen Umsatz von **11**, daher gab man nochmals 1.27 g Calciumcarbonat zu und erwärmte weitere 24 h auf  $65^{\circ}\text{C}$ . Nun war **11** nicht mehr nachweisbar. Die Reaktionsmischung wurde einer Kurzwegdestillation i. Vak. unterworfen und anschließend das Lösungsmittel an einer Spaltrohrkolonne abdestilliert. Der Rückstand enthielt neben **12** Reste  $\text{CCl}_4$  und 1.6% **9**; dieses Rohprodukt wurde zur Reduktion (s. u.) eingesetzt. Eine Probe von **12** wurde durch präparative GC gereinigt (1.5-m-Säule mit 20% Carbowax und 3% KOH auf Chromosorb W,  $110^{\circ}\text{C}$ , 125 ml He/min).

IR (Film): 3050, 2980, 2945, 2915, 2880, 1683, 1658, 1630, 1590, 1470, 1440, 1390, 1368, 1303, 1250, 1213, 1144, 1070, 995, 920, 890, 850, 815, 800, 750, 710,  $640\text{ cm}^{-1}$ . – NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2.1\text{--}2.5$  m (2H), 2.6–3.1 m (4H), 5.72 d ( $J = 9$  Hz, 3-H), 7.75 m, annähernd ddd ( $J = 9, 4, 2$  Hz, 4-H).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$  (108.1) Ber. C 77.75 H 7.46 Gef. C 77.77 H 7.55

Die katalytische Hydrierung von **12** (Raumtemp., Normaldruck) mit 10% Pd-C in Essigester ergab quantitativ **9**; in Methanol entstanden außer **9** 2–3% Bicyclo[3.1.1]heptan-2-ol.

*Bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-ol (3):* 0.8 g rohes **12** löste man in 18 ml  $0.4\text{ M CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Methanol, gab unter Eiskühlung 0.3 g Natriumborarat portionsweise zu, rührte 0.5 h bei Raumtemp., versetzte mit 30 ml Wasser und schüttelte fünfmal mit je 30 ml Ether aus. Die Etherextrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, die Hauptmenge des Lösungsmittels abdestilliert und aus dem Rückstand **3** durch präparative GC isoliert (Bedingungen wie bei **12**).

IR (CCl<sub>4</sub>): 3600 (scharf, HO frei), 3360 (breit, HO ass.), 3040, 2962, 2940, 2865, 1628, 1440, 1388, 1365, 1310, 1260, 1240, 1208, 1160, 1094, 1060, 1025, 985, 965, 940, 917, 898, 865, 725, 695, 668 cm<sup>-1</sup>. – NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.4–2.8 m (7H, HO als s bei 2.03), 4.4 m (annähernd t, J = 3 Hz, 2-H), 5.5 d (verbreitert, J = 9 Hz, 3-H), 6.5 dd (J = 9 und 6 Hz, 4-H).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O (110.2) Ber. C 76.33 H 9.15 Gef. C 76.22 H 9.28

Katalytische Hydrierung von **3** (Raumtemp., Normaldruck) mit 10% Pd-C in Essigester ergab Bicyclo[3.1.1]heptan-2-on (**9**) und Bicyclo[3.1.1]heptan-2-ol im Verhältnis 4:1.

*1-Methoxy-5-norbornen-2-endo-amin* (**14**): Curtius-Abbau von 0.42 g (2.5 mmol) **13**<sup>1)</sup> nach den Angaben für **16**<sup>1)</sup> und Reinigung durch präparative GC (4.5-m-Säule mit 20% Carbowax + 3% KOH auf Chromosorb W, 130°C) lieferte 44 mg (13%) **14**, Reinheit 99.4% (0.5% *exo*-Isomeres).

IR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 3360, 3320, 3060, 2940, 2870, 2830, 1580, 1450, 1380, 1340, 1300, 1270, 1250, 1225, 1180, 1120, 1070, 1020, 950, 910, 860, 785, 750, 725, 650 cm<sup>-1</sup>. – NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.5–2.5 m (7H), 3.15 s (OCH<sub>3</sub>), 3.1–3.4 m (1H), 5.7–6.1 m (2H).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO (139.2) Ber. C 69.03 H 9.41 N 10.06 Gef. C 68.86 H 9.44 N 9.90

85 mg (0.43 mmol) **14** in 15 ml verd. Perchlorsäure (pH 3.5) wurden mit 50 mg (0.72 mmol) Natriumnitrit in 1 ml Wasser desaminiert. Nach 30 h Rühren bei Raumtemp. gab man 80 mg Cycloheptanon als inneren Standard zu und schüttelte mit Ether aus. GC-Analyse (20-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen, 70°C) zeigte **15** (12 min, 90.2%), **12** (22.2 min, 9.8%) und Cycloheptanon (14.7 min, Standard). Die Ausb. an **12** und **15** betrug 94.5%, Produkte höherer Retentionszeit (Alkohole) traten nicht auf.

<sup>1)</sup> 34. Mittel.: *W. Kirmse* und *K. Loosen*, Chem. Ber. **114**, 400 (1981).

<sup>2)</sup> Zusammenfassung: *W. Kirmse*, Top. Curr. Chem. **80**, 125 (1979), dort S. 279.

<sup>3)</sup> *W. Kirmse* und *R. Siegfried*, Chem. Ber. **105**, 2754 (1972).

<sup>4)</sup> *W. G. Dauben* und *F. G. Willey*, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1497 (1962).

<sup>5)</sup> Zusammenfassung: *M. Regitz*, Diazoalkane, S. 115, Thieme, Stuttgart 1977.

<sup>6)</sup> *H. Musso*, *K. Naumann* und *K. Grychtol*, Chem. Ber. **100**, 3614 (1967); Varianten mit verbesserter Ausbeute: *K. Grychtol*, *H. Musso* und *J. F. M. Oth*, Chem. Ber. **105**, 1798 (1972); *S. Ohuchida*, *N. Hamanaka* und *M. Hayashi*, Tetrahedron Lett. **1979**, 3661; *K. C. Nicolaou*, *R. L. Magolda* und *D. A. Claremon*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 1404 (1980).

<sup>7)</sup> *B. M. Trost* und *T. N. Salzmann*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6840 (1973); **98**, 4887 (1976).

<sup>8)</sup> *J. L. Luche*, *L. Rodriguez-Hahn* und *P. Crabbé*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 601.

<sup>9)</sup> *W. Kirmse* und *N. Knöpfel*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4672 (1976).

<sup>10)</sup> *F. J. Chiang*, *R. Chiang*, *K. C. Lu*, *E.-M. Sung* und *M. D. Harmony*, J. Mol. Struct. **41**, 67 (1977).

<sup>11)</sup>  $\sigma_1$  nach *Taft* beträgt für CH=CH<sub>2</sub> + 0.05, für OCH<sub>3</sub> + 0.25. *R. W. Taft*, *E. Price*, *I. R. Fox*, *I. C. Lewis*, *K. K. Andersen* und *G. T. Davis*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 709 (1963).

<sup>12)</sup>  $\sigma_1^+$  nach *Grob* beträgt für CH=CH<sub>2</sub> + 0.62, für OCH<sub>3</sub> + 1.89. *C. A. Grob*, *B. Schraub* und *M. G. Schlageter*, Helv. Chim. Acta **63**, 57 (1980).

<sup>13)</sup> Kraftfeldrechnungen: Differenz der Spannungsenergien Norbornen–Norbornan = 9.7 kcal/mol; *P. v. R. Schleyer*, *J. E. Williams jr.* und *K. R. Blanchard*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2377 (1970), bzw. 5.7 kcal/mol; *N. L. Allinger* und *J. T. Sprague*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5734 (1972).

<sup>14)</sup> Bildungsenthalpien (Gas, kcal/mol): Norbornen 21.8, Norbornan –14.7 ( $\Delta\Delta H_f^\circ = 36.5$ ), Cyclopentan 7.9, Cyclopentan –18.5 ( $\Delta\Delta H_f^\circ = 26.3$ ): *W. V. Steele*, J. Chem. Thermodyn. **1978**, 919; *D. R. Stull*, *E. F. Westrum* und *G. C. Sinke*, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, Wiley, New York 1969.

<sup>15)</sup> *J. C. Collins*, *W. W. Hess* und *F. J. Frank*, Tetrahedron Lett. **1968**, 3363.

<sup>16)</sup> *W. E. Parham*, *W. T. Hunter* und *R. Hanson*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5068 (1951).

<sup>17)</sup> *W. R. Diveley*, *G. A. Buntin* und *A. D. Lohr*, J. Org. Chem. **34**, 616 (1969); *J. K. Stille* und *K. N. Sannes*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8494 (1972).