

# Über das Apochinin und seine Äther

(I. Mittheilung)

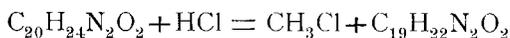
von

**Ed. Lippmann** und **F. Fleissner**.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ed. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1895.)

Das Apochinin wurde 1880 von O. Hesse<sup>1</sup> entdeckt und dessen Beziehungen zum Chinin klargelegt. Durch Einwirkung verdünnter Salzsäure (Dichte 1.125) bei 140—150° erhielt Hesse eine Base, die als dem Chinin entsprechende Phenol aufzufassen ist,



und welchem er den Namen Apochinin beilegte. Wird die allgemein übliche Structurformel für Chinin angenommen:



so wäre das Apochinin als  $\text{HOC}_9\text{H}_6\text{NC}_9\text{H}_{11}\text{CH}_3\text{NHO}$  aufzufassen.

Da die Methoxygruppe im nicht hydrirten Theile des Chininmoleküls als präexistirend angenommen wird, so müsste im Apochinin am selben Orte die Hydroxylgruppe stehen. Durch Einwirkung von Alkylchloriden auf Apochininnatrium müsste man zum Chinin und seinen Homologen gelangen. Von dieser Anschauung ausgehend haben wir unsere Versuche aufgenommen. Sehr bald zeigte es sich jedoch, dass das Apo-

<sup>1</sup> Liebig's Ann.. 205.

chinin nicht direct aus dem Chinin nach dem oben ange-deuteten Prozesse entsteht, dass der Abspaltung der Methyl-gruppe eine Umlagerung in Isomere des Chinins, wie dieselben Hesse beim Cinchonin und anderen Chinaalkaloiden gefunden hat, vorgeht, so dass sehr wahrscheinlich das Apochinin nicht aus Chinin, sondern aus seinen Isomeren gebildet wird. Diese Ansicht wird durch die Thatsachen gestützt, welche seit einiger Zeit bekannt geworden sind. Hesse fand in den Cuprea-Arten das Isomere des Apochinins, das Cupreïn, und Grimaux<sup>2</sup> überführte das letztere Alkaloid in Chinin und seine Homologen. Da nun das Cupreïn als die dem Chinin zu Grunde liegende Phenolbase angesehen werden muss, so war es nicht wahrscheinlich, dass man, vom Apochinin ausgehend, durch Einführung von Alkylgruppen Chinin und dessen Homologe erhalten würde, wenn nicht eine Umlagerung in das Cupreïn stattgefunden hätte, welcher Fall bis heute nicht beobachtet wurde. Es liegen also wahrscheinlich Isomere<sup>3</sup> des Chinins und deren Homologe vor.

#### Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Chinin.

Concentrirte Säure wirkt bekanntlich derart ein, dass sich unter Austritt von Chlormethyl das Chlorhydrat des Hydrochlorapochinins bildet. Es lag in Folge dessen nahe, durch Anwendung verdünnter Säuren die Bildung von Additionsproducten zu verhindern, da die Abspaltung von angelagerter Salzsäure kaum durchgeführt werden kann. Hesse hat nun thatsächlich eine verdünnte Säure von der Dichte 1·125 verwendet. Als wir nun seinen Angaben gemäss arbeiteten, fanden wir wohl beim Öffnen der Röhren Chlormethyl, das Reactionsproduct war aber nicht einheitlicher Natur.<sup>4</sup> Ein Theil nur löste sich leicht in Lauge und fällt hieraus durch Salmiak, ein anderer harziger, wird leicht von Äther aufgenommen. Wird die Base demselben durch Säuren entzogen, so erhält man fluorescirende Lösungen, ähnlich jenen des Chinins. Man war also wohl zu

<sup>1</sup> Ann., 230.

<sup>2</sup> Compt. Rend., 112, 114.

<sup>3</sup> Die Untersuchung dieser Isomeren soll nächstens mitgetheilt werden.

<sup>4</sup> Auch dann, wenn genau nach Hesse's Vorschrift vorgegangen wurde.

der Meinung berechtigt, die Einwirkung der Säure sei noch eine unvollständige gewesen, also die gebildete Menge Chlor-methyl zu gering.

Nach diesen Erfahrungen lag es nahe, so lange auf  $140^\circ$  bis  $150^\circ$  zu erhitzen, bis sich Methylchlorid bildet oder bis der Röhreninhalt sich beinahe vollständig in Lauge löst. Wir operirten nach beiden Methoden. Die Dauer der Einwirkung der Säure wurde von 10 auf 15, ja auf 30 Stunden erhöht, bis der Röhreninhalt sich als vollständig in Lauge löslich erwies, so dass nur eine Trübung entstand, mitunter vollständige Lösung eintrat. Hiebei färbte sich die Lösung durch Bildung humusartiger Substanzen gelb bis braun. Zur Entfernung der letzteren wurde die Lösung mit Zinnchlorür entfärbt und mit Schwefelwasserstoff entzint. Die mit Soda gefällte Base stellt einen flockigen Niederschlag vor, der zuerst auf Thonplatten, dann im Vacuum, schliesslich bei  $110^\circ$  getrocknet wurde. Von den zahlreichen Analysen wollen wir hier nur zwei mittheilen.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{19}H_{22}N_2O_2H_2O$
C . . . . .	70·1	70·12	69·61
H . . . . .	7·3	7·44	7·31

Die bei  $100^\circ$  C. getrocknete Base anderer Darstellung lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{19}H_{24}N_2O_3$
C . . . . .	69·31	69·45	—	—	69·51
H . . . . .	—	—	7·32	7·31	7·31
N . . . . .	—	—	8·79	8·47	8·53

Wir glaubten ein Hydrat des Apochinins vor uns zu haben, als die qualitative Prüfung des Alkaloids und seiner Salze einen deutlichen Chlorgehalt zeigte. Zur Feststellung des letzteren wurde eine Apobase benützt, deren Elementaranalyse einen Kohlenstoffgehalt von  $70\%$  auswies.

$0\cdot655$  g wurden mit Ätzkalk im Rohr geglüht, die Lösung langsam mit Salpetersäure neutralisirt, mit einer  $\frac{1}{10}$  Normal-

silberlösung gefällt und nach Vollhard mit Schwefelcyanammoniumlösung zurücktitriert. Es wurden  $5.2 \text{ cm}^3$  der Silberlösung verwendet, welche einem Chlorgehalt von  $2.81\%$  Chlor entsprechen. Diesem Chlorgehalt entsprechen  $27.5\%$  Hydrochlorapochinin.

Demnach besteht die zur Analyse verwendete Substanz aus  $72.5\%$  Apochinin und  $27.5\%$  Hydrochlorapochinin. Den  $72.5\%$  Apochinin entsprechen  $53.2\%$  C, den  $27.5\%$  Hydrochlorapochinin  $17.1\%$  und dem Gemisch beider  $53.2 + 17.1 = 70.3\%$  C.

Hieraus ergibt sich, dass bei der Darstellung der Apobase nach Hesse's Methode das gebildete Alkaloid stets durch anhängendes Hydrochlorapochinin verunreinigt ist. Da eine Entchlorung weder durch Silbernitrat noch durch stundenlanges Kochen mit einer alkoholischen Kalilauge zum Ziele führte, so wurde von der weiteren Verfolgung dieser Methode Abstand genommen.

Versuche, die Base in krystallisirter Form zu erhalten, verliefen zunächst resultatlos. In Alkohol ist die Base zerfliesslich, ebenso lösen Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigäther leicht; aber nach der Entfernung des Lösungsmittels nach dem Trocknen bei  $110\text{--}120^\circ$  enthielt der Rückstand stets grössere oder kleinere Mengen des verwendeten Lösungsmittels, welches selbst durch Evacuiren nicht entfernt werden kann.

Besser bewährte sich für unseren Zweck der Äther. Während der gewöhnliche feuchte Äther beim Abdestilliren eine feuchte klebrige Masse hinterlässt, erhält man nach dem Verdampfen des mit Chlorcalcium getrockneten Äthers eine blendend weisse, harte, körnige, krystallinische Ausscheidung, die aus kleinen Nadelchen besteht, die hartnäckig Krystalläther zurückhalten und diesen weder im Vacuum, noch beim Erhitzen auf  $120\text{--}130^\circ$  leicht verlieren. Auch diese Base enthielt Hydrochlorapochinin als Verunreinigung.

Zum Vergleiche wurden nun Versuche mit reinem Hydrochlorapochinin angestellt. Dasselbe erhält man leichter als es angegeben wird. Man hat nur nöthig, Chinin mit bei  $0^\circ$  gesättigter Salzsäure 5 Stunden unter Druck auf  $150^\circ$  zu

erhitzen. Die Reinigung erfolgte nach den genauen Angaben von Zorn. Eine Chlorbestimmung erwies die Reinheit der Substanz. Die Löslichkeit des Hydrochlorapochinins in den oben angeführten Lösungsmitteln, das Verhalten des sauren Oxalats, sowie seines Platindoppelsalzes waren so gleich jenen später zu beschreibenden Derivaten des Apochinins, dass an eine Trennung beider Chinabasen nicht zu denken war. Hesse's Apochinin ist also ein Gemenge von Apochinin, Hydrochlorapochinin und Isomeren des Chinins. Derselbe nimmt bei der Darstellung keine Rücksicht auf die Trennung dieser Basen. Er theilt hierüber Folgendes mit: »Wird die salzsaure Lösung nach erfolgter Reaction mit kaltem Wasser verdünnt und nach und nach mit Ammon ausgefällt, so erhält man das Apochinin als einen voluminösen, flockigen, gelblich-weißen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit wenig kaltem Wasser zur Behandlung mit Thierkohle in Essigsäure zu lösen ist. Die anfänglich bräunlichgelb gefärbte Lösung wird bei dieser Behandlung hellgelb und gibt nur auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak einen weissen, flockigen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser an der Luft zu einer weissen, brockenförmigen Masse eintrocknet, die durch Zerreiben ein weisses Pulver liefert.«

Es ist nun weiter selbstverständlich, dass die Elementaranalyse Hesse's ungeachtet dieser Verunreinigungen mit den von der Theorie verlangten Zahlen annähernd stimmt, da eine Verunreinigung von Hydrochlorapochinin den Kohlenstoffgehalt drückt, jene von Chininbasen dagegen etwas erhöht.

#### **Verhalten des Chinins gegen verdünnte Jodwasserstoffsäure.**

Concentrirte Jodwasserstoffsäure vereinigt sich mit Chinin beim Erwärmen zu Hydrojodchininjodhydrat. Diese letztere Verbindung wird durch Ammon zu Hydrojodchinin. Erhitzt man letzteres Alkaloid mit rauchender Jodwasserstoffsäure, so erhält man Hydrojodapochininjodhydrat, welches mit alkoholischem Kali gekocht, Isoapochinin liefert. Man kann nach dieser Methode allerdings zu einer Apobase gelangen, indessen ist dieser Weg zu umständlich. Es ist einfacher, wenn man die Base mit verdünnter Jodwasserstoffsäure unter Druck

erhitzt. Man kann dann — und dies sichert dieser Methode ihre Brauchbarkeit — das etwa gebildete Hydrojodapochinin, welches sich nur in geringen Mengen bildet, mit Silbernitrat entjoden.<sup>1</sup> Man verfährt am besten nach folgender Weise: 20 g reine, schwefelsäurefreie Chininbase wurden mit 100—120  $cm^3$  Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1·25—1·35 circa 24 Stunden im Einschmelzrohr erhitzt. Beim Mischen der Säure mit der Base krystallisirt sofort das Chininijodhydrat aus, welches sich beim Erhitzen wieder löst. Nach vollendeter Reaction, welche längere Zeit, wie oben angeführt, beansprucht, scheidet sich an den unteren Theilen der Röhren eine dicke, rothbraune Flüssigkeit aus, die nach einiger Zeit, sich selbst überlassen, krystallisirt und das Apochininjodhydrat vorstellt.

Diese Verbindung als Ausgangspunkt zur Gewinnung der Apobase zu benützen, erscheint wegen der zu grossen Löslichkeit des Salzes in Wasser wenig empfehlenswerth. Man prüft den Röhreninhalt, ob dieser vollständig sich in Lauge löst und hieraus durch Salmiak gefällt wird, wodann die Reaction als beendigt angesehen werden kann. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen, wobei vollständige Lösung eintritt; man fügt überschüssige Lauge hinzu, trennt mechanisch den sich ausscheidenden Klumpen ab, neutralisirt mit verdünnter Salzsäure und giesst die saure Lösung in Sodälösung, wo dann die Base in Form weisser Flocken sich ausscheidet, welche beim Erwärmen sich als dicker Niederschlag absetzen. Nach Entfernung der Natronsalze durch Auswaschen wird die Lösung mit Silbernitrat am Wasserbade digerirt, bis alles Jod ausgefällt ist; hiebei können auch braune Substanzen mechanisch mitgerissen werden. Das von Jodsilber getrennte Filtrat wird mit Zinnchlorür versetzt, mit Schwefelwasserstoff entzinnt, endlich mit Thierkohle entfärbt. Man fällt schliesslich mit Soda und erhält die Base als lichtgelben, amorphen Niederschlag, der beim Erwärmen krystallinisch wird. Nachdem er abgesaugt

---

<sup>1</sup> Es ist klar, dass die durch Entjodung entstandene Base wohl isomer aber nicht identisch mit dem beschriebenen Apochinin sein kann. Nun ist aber der Jodgehalt sehr gering und beträgt höchstens ein Procent, demzufolge ist auch die Menge der aus der Jodverbindung entstandenen Base zu unbedeutend um dieselbe als einen integrierenden Bestandtheil des Apochinins anzusehen.

worden, wird er auf einer Thonplatte, dann im Vacuum über Schwefelsäure und schliesslich im Trockenschranke bei  $110^\circ$  getrocknet. Man erhält so ein schwach gelb gefärbtes Pulver, welches leicht elektrisch wird, mit Chlorwasser und Ammoniak keine Chininreaction zeigt, in salpetersaurer Lösung nicht fluorescirt. Mit Eisenchlorid tritt schwache Röthung ein, mit Chloroform und Ätzkali hingegen stärkere Rothfärbung (Rosolsäurereaction). Wie vorher schon erwähnt worden, kann diese Apobase aus Äther krystallinisch erhalten werden, wenn man den ätherischen Auszug mit Chlorcalcium trocknet, wo dann beim Abdestilliren, oft auch beim Stehen weisse, jodfreie Nadeln herausfallen. Unter Umständen gelang es uns, grössere Krystalle, die dem regulären System anzugehören scheinen, zu erhalten. Diese Krystalle sintern bei  $160^\circ$  zusammen, um bei  $210^\circ$  unter Braunfärbung zu schmelzen. Auch gegen andere Lösungsmittel, wie Weingeist, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Benzol, Petroleumäther zeigt diese Substanz dasselbe Verhalten wie die oben erwähnte chlorhaltige: aus diesen Mitteln dargestellt und getrocknet, hält sie selbst bei  $110\text{--}120^\circ$  das Lösungsmittel hartnäckig zurück. Die Analyse der amorphen Substanz zeigt, dass dieselbe wahrscheinlich noch immer etwas Wasser zurückhält.

I.  $0\cdot1502\text{ g}$  gaben  $0\cdot3995\text{ g}$  Kohlensäure und  $0\cdot1058\text{ g}$  Wasser.

II.  $0\cdot1533\text{ g}$  gaben  $0\cdot4062\text{ g}$  Kohlensäure und  $0\cdot106\text{ g}$  Wasser.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{19}H_{22}N_2O_2$
C . . . . .	72·54	72·26	73·54
H . . . . .	7·81	7·67	7·41

Hingegen gelingt es, aus der aus Äther umkrystallisirten weissen Substanz bessere, der Theorie näher stehende Zahlen zu erhalten.

I.  $0\cdot1615\text{ g}$  lieferten, mit Kupferoxydasbest verbrannt,  $0\cdot4318\text{ g}$  Kohlensäure und  $0\cdot1135\text{ g}$  Wasser.

II.  $0\cdot1632\text{ g}$  gaben  $0\cdot4363\text{ g}$  Kohlensäure und  $0\cdot1123\text{ g}$  Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2$
	I	II	
C . . . . .	72·91	72·91	73·54
H . . . . .	7·80	7·64	7·40

Die für diese Analyse nöthige Base wurde bei 120° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, dann verrieben, wieder getrocknet etc., bis dieselbe sich bei der Probe durch Lösen in verdünnter Säure und Erhitzen als ätherfrei erwies. Trotzdem scheint es, wie die Beleganalysen zeigen, kaum möglich, die letzten Spuren von Äther, die kaum nachweisbar sind, zu entfernen.

Chloroplatinat. Wird eine salzsaure Lösung der krystallinischen Modification mit Platinchlorid gefällt, so erhält man, wenn die erstere schwach erwärmt wird, einen hellgelben krystallinischen Niederschlag, der sich bei weiterem Erhitzen als schweres Krystallpulver absetzt.

- I. 0·3512 g des bei 115° getrockneten Salzes lieferten geglüht 0·0934 g Platin.
- II. 0·3113 g derselben Substanz gaben ebenso behandelt 0·0834 g Platin.
- III. 0·3692 g wurden mit Kalk geglüht, die Lösung angesäuert und mit  $\frac{1}{10}$  Normalsilberlösung in Überschuss gefällt und das Silber im Filtrate mit Schwefelcyanammonium nach Volhard zurückgewonnen.
- IV. Das in III. erhaltene Chlorsilber wurde gewaschen und geglüht gewogen. Es wog 0·4429 g.

	Gefunden				Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2PtCl_6H_2$
	I	II	III	IV	
Pt . . . . .	26·61	26·79	—	—	27·02
Cl . . . . .	—	—	29·88	29·68	29·60

Oxalat. Das saure Salz wird dargestellt, wenn die Base mit einer Oxalsäurelösung, welche Säure in Überschuss enthält, behandelt wird. Das Salz krystallisirt aus der kalten Lösung in Nadeln, ist in viel heissem Wasser löslich, dagegen nimmt kaltes Wasser weniger auf, noch weniger Weingeist. Durch seine Schwerlöslichkeit dient es zur Isolirung der Base.

0·2005 g gaben 0·434 g Kohlensäure und 0·1098 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $[C_{19}H_{22}N_2O_2]_2 + 3C_2H_2O_4$
C . . . .	59·04	59·32
H . . . .	6·08	5·61

Ausserdem wurde in diesem Salze die Säure als oxalsaurer Kalk bestimmt, indem dasselbe in Salzsäure gelöst, mit Ammon neutralisirt und mit Chlorcalcium gefällt wurde. Man säuert mit Essigsäure an und filtrirt den oxalsauren Kalk, den man bis zur Gewichtsconstanz glüht.

0·285 g gaben so behandelt 0·0978 g Calciumcarbonat.

	Gefunden	Berechnet für $2C_{19}H_{22}N_2O_2 + 3C_2H_2O_4$
$C_2H_2O_4$ . . . .	30·33	30·88

Jodhydrat. Dasselbe bildet sich bei der Darstellung der Apobase auf Zusatz von wenig Wasser und längeres Stehenlassen. Kleine schwach gelblich gefärbte Prismen, in kaltem Wasser schwerer löslich, leicht hingegen wird es von Alkohol aufgenommen. Das lufttrockene Salz enthält 1 Molekül Krystallwasser, das bei 110° entweicht. Bei höherem Erhitzen färbt es sich braun.

0·4495 g wasserfreie Substanz wurden mit einem Überschuss von  $\frac{1}{10}$  Normalsilberlösung gefällt, das überschüssige Silber mit Rhodanammium zurücktitirt. Es wurden 16  $cm^3$   $\frac{1}{10}$  Normalsilberlösung verbraucht.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot 2HJ$
J . . . . .	45·20	44·87

Wie Eingangs erwähnt wurde, beabsichtigten wir die Alkylierung des Apochinins auszuführen, zu welchem Zwecke amorphe Base mit Bromäthyl bei Gegenwart der entsprechenden Menge Natriumäthylat im Einschmelzrohre auf 100° erhitzt wurde.

Die Abscheidung von Bromnatrium wurde bald beobachtet, indessen erwies sich der grösste Theil des gebildeten Productes als in Wasser löslich, durch Alkalien nicht fällbar; es ist demnach wahrscheinlich, dass sich der Äthyläther des Apochinins gebildet hat, dass aber gleichzeitig sich das Alkylderivat an den Stickstoff angelagert habe. Da es nun bekannt ist, dass Chloräthyl weniger Tendenz zeigt sich anzulagern denn Brom oder gar Jodäthyl, so wurden die folgenden Versuche mit ersterem Alkylchlorid ausgeführt. Wir bereiteten uns alkoholische Lösungen von bekanntem Gehalt, indem wir gewogene Mengen abgekühlten Alkohols mit Chloräthyl sättigten; das letztere wurde aus Alkohol, Chlorzink und Salzsäure dargestellt und durch warmes Wasser entsäuert.

Die Gewichtszunahme der Lösung entspricht dem Gehalte an Chloräthyl. Ferner wurden durch Auflösen von gewogenen Mengen Natriummetall in Alkohol Lösungen von bekanntem Gehalt erhalten. Es wurden 5 g Apochinin mit den entsprechenden Mengen Natriumäthylat und Chloräthyl 6—8 Stunden unter Druck im Wasserbade erhitzt. Unter Abscheidung von Kochsalz erfolgt starke Bräunung. Man kann nun den Röhreninhalt folgendermassen verarbeiten: Die angesäuerte Flüssigkeit wird zur Entfernung des Weingeistes am Wasserbade eingeeengt und mit einem Überschuss verdünnter Lauge gefällt, wobei das unveränderte Apochinin gelöst, während das gebildete Äthylapochinin gefällt wird. Die alkalische Lösung wird zur Entfernung des mechanisch absorbirten Äthers ausgekocht und durch Fällen mit Salmiak die Apobase isolirt und wiedergewonnen, während die abgehobene ätherische Lösung, mit Chlorcalcium getrocknet, destillirt wird. Der Rückstand hinterlässt eine Base, die in der Kälte, besonders bei Zusatz trockenen Äthers, in kleinen körnigen Krystallen sich abscheidet. Dieselben schmelzen scharf bei 182°, während Grimand's Äthylcuprein oder »Ouinäthylin« bei 160° erweicht.

Dasselbe bildet ein in Wasser schwer lösliches Sulfat, während jenes unserer Base in diesem Mittel sehr leicht löslich ist.

I. 0·1556 g lieferten mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·4249 g Kohlensäure und 0·1078 g Wasser.

II. 0·1529 g gaben ebenso behandelt 0·416 g Kohlensäure und 0·1055 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O_2$
C . . . .	74·47	74·20	74·55
H . . . .	7·69	7·66	7·69

Platinsalz. Dasselbe wurde durch Fällung einer schwach erwärmten salzsauren Lösung mit Platinchlorid als schwach gelb gefärbter flockiger Niederschlag erhalten. Getrocknet, also wasserfrei, stellt es ein leichtes Pulver vor, das beim Kochen mit Wasser weissfärbig wird. 0·31 g im Vacuum getrocknet verloren im Luftbade bei 115° erhitzt 0·0157 g Wasser = 5·04% Wasser, während die Rechnung für  $C_{19}H_{21}C_2H_5N_2O_2PtCl_6H_2 + 2H_2O$  4·81% Wasser verlangt.

0·2943 g wasserfreier Substanz hinterliessen geglüht 0·0745 g Platin.

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{19}H_{21}C_2H_5N_2O_2PtCl_6H_2$
Pt . . . . .	25·65	26·00

Die weitere Darstellung des Methylapochinins, sowie seiner Homologen soll den Gegenstand fernerer Mittheilung bilden und wird hiemit vorbehalten.