Hydrolyse des Glykosids

20,0 mg des Glykosids entsprechend 18,6 mg wasserfreiem Hyperosid wurden mit 10 cm³ 1%iger Salzsäure 1 Std. im siedenden Wasserbad erhitzt. Das Aglykon wurde im Filtertiegel abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Nach Trocknen bei 120° im Trockenschrank und anschließend im Vakuumexsikkator betrug der Rückstand 11,6 mg (berechnet 12,07 mg).

Azetylierung

Etwa 25 mg Aglykon wurden mit 0,5 g frisch geschmolzenem Natriumazetat und 1 cm³ Essigsäureanhydrid 3 Std. im Azetylierungskölbchen erhitzt. Dann wurden 2 cm³ kaltes Wasser zugesetzt und über Nacht stehen gelassen. Das ausgefallene Azetylquerzetin schmolz bei 187—189° (unkorrigiert). Im Mischschmelzpunkt mit authentischem Querzetinpentaazetat zeigte sich keine Depression.

Bestimmung des Zuckeranteils

Das nach Hydrolyse von 18,6 mg Glykosid (s. oben) verbleibende Filtrat wurde mit basischem Bleiazetat versetzt. Das hierbei ausfallende $PbCl_2$ wurde abfiltriert und die überschüssigen Blei-Ionen durch Einleiten von H_2S entfernt. Die Lösung wurde im Vakuum auf 1 cm³ eingeengt und zur papierchromatographischen Bestimmung des Zuckers in verschiedenen Konzentrationen auf *Schleicher & Schüll*-Papier 2034 b aufgetragen. Entwickelt wurde mit Pikolin (70%) — Wasser (28%) — Ammoniak (2%). Besprüht wurde nach Trocknen der entwickelten Chromatogramme bei 110° C mit Anilinphthalat-Lösung.

Glukose	$R_f = 0{,}71$
Galaktose	$R_f = 0{,}65$
Zucker aus Rumexglykosid	$R_f = 0{,}65$

Zur Bildung des Osazons wurden 10 mg Glykosid erneut mit 3 cm³ 0,5%iger Salzsäure hydrolysiert und das Aglykon abfiltriert. Nachdem das Filtrat erkaltet war, wurde die Lösung mit Natronlauge (etwa 1%ig) genau neutralisiert und hierauf mit Eisessig wieder angesäuert. Zu dieser Lösung wurden dann 4 cm³ einer Lösung von 2 g Phenylhydrazinhydrochlorid und 4 g wasserfreiem Natriumazetat in 50 cm³ Wasser zugesetzt und die Mischung 40 Min. im siedenden Wasserbad belassen. Nach dem Erkalten fiel eine geringe Menge Osazon aus, das bei 180—181° schmolz. Da die Substanz wegen der geringen Menge nicht umkristallisiert werden konnte, liegt der Schmelzpunkt einige Grade zu tief.

1369. K. E. Schulte und F. Zinnert

Notiz über die Umsetzung von ungesättigten Bromcarbonylverbindungen mit primären Aminen

2. Mitteilung: Die Darstellung 1,2,5-substituierter Pyrrole

(Eingegangen am 16. Juni 1954)

R. Hielscher[1]) und einige Jahre später *S. Gabriel*[2]) fanden, daß bei der Umsetzung von gesättigten γ-Bromketonen mit Ammoniak bzw. Phthalimidkalium und anschließender Verseifung nicht die erwarteten γ-Amino-Ketone, sondern Pyrrolinderivate entstehen. Zu diesem Ringschluß sind ebenfalls ungesättigte Bromketone vom Typ R—CH=CH—CO—CHBr—R (R=Aryl) mit aromatischen

[1]) *R. Hielscher*, Ber. dtsch. chem. Ges. *31*, 277 (1898).
[2]) *S. Gabriel*, Ber. dtisch. chem. Ges. *41*, 518 (1908).

Aminen befähigt. *P. L. Southwick, D. J. Sapper* und *L. A. Pursglove*[3]) gewannen aus α-Brom-Benzyl-Styrylketon bei der Umsetzung mit Anilin, p-Toluidin und p-Chloranilin die zugehörigen Arylaminoketone, die sich mit verdünnter Schwefelsäure in 3-Pyrrolidone und letztgenannte durch *Wolf-Kishner*-Reduktion und anschließende Dehydrierung mit Chloranil in Pyrrolderivate überführen ließen.

Diese Befunde legten den Gedanken nahe, die Darstellung von 1,2,5-substituierten Pyrrolderivaten aus ungesättigten Bromcarbonylverbindungen vom Typ R_1—CHBr—CH=CH—CO—R_2 (R_1=H, Alkyl; R_2=H, Alkyl, Phenyl, Alkoxyl) zu untersuchen. Die Darstellung von Pyrrolderivaten aus diesen Ausgangssubstanzen würde insofern eine Erweiterung der *Knorr-Paal*schen Synthese bedeuten, als N-substituierte Pyrrolderivate mit längeren Alkylsubstituenten in 2- und 5-Stellung zugänglich würden, zu deren Gewinnung nach der genannten Reaktion schwierig zugängliche langkettige 1,4-Diketone erforderlich sind.

Als ungesättigte Carbonylverbindungen kommen in Frage Alkenylphenylketone, Alkenylalkylketone, Alkenale und Alkencarbonsäureester. Diese Verbindungen enthalten die gleiche Gruppierung $RCH_2CH{=}CHCO{-}$.; für die Einführung des Broms in γ-Stellung zur Carbonylgruppe erscheint die Umsetzung mit N-Bromsuccinimid aussichtsreich[4]).

Während durch letztgenannte Reaktion aus Croton-, Hexen-2-, und Decen-2-säureäthylester die zugehörigen γ-Bromalkensäureester sich als farblose Öle mit angenehmem, fruchtartigem Geruch rein darstellen ließen, verlief die Bromierung bei den übrigen ungesättigten Carbonylverbindungen nicht einheitlich. Aus 1-Phenylbuten-2-on-1 und 1-Phenylhexen-2-on-1 entstanden neben den 4-Bromalkenylphenylketonen zum Teil auch Bromadditionsprodukte; außerdem ließen sich die bromierten Alkenylphenylketone nicht ganz rein darstellen, da sie bei der Destillation auch unter Stickstoff verharzten.

Als noch unbeständiger erwiesen sich die ebenfalls nicht einheitlichen Reaktionsprodukte, die durch Umsetzung von Penten-3-on-2, Hexen-3-on-2, 4-Methylpenten-3-on-2, Undecen-3-on-2 und 2-Methylpenten-2-al-1 mit N-Bromsuccinimid erhalten wurden. Es ließen sich keine reinen in γ-Stellung zur Carbonylgruppe bromierten Derivate dieser Verbindungen gewinnen.

Mit n-Butylamin setzten sich die bromierten Alkenylphenylketone in exotherm verlaufender Reaktion um. Das 4-Brom-1-phenyl-hexen-2-on-(1) führt zum 2-Äthyl-1-butyl-5-phenyl-pyrrol, einem viskosen Öl mit einem Siedepunkt von 148 bis 149°/8 Torr. Das UV-Absorptionsspektrum dieser Verbindung ist in Abb. 1 wiedergegeben. Abb. 2 gibt das Absorptionsspektrum des aus 4-Brom-1-phenyl-buten-2-on-(1) entstandenen Pyrrolderivats wieder. Dieses Pyrrol konnte nur in geringer Ausbeute isoliert werden.

Die exotherm verlaufende Umsetzung der genannten γ-bromierten Alkensäureester mit Anilin und Butylamin führte zu viskosen gelben Ölen, die aber keine Pyrrolderivate darstellten. Offenbar entstehen vorwiegend N-substituierte γ-Amino-

[3]) *P. L. Southwick, D. J. Sapper* und *L. A. Pursglove*, J. Amer. Chem. Soc. *2*, 4940 (1950).
[4]) *K. Ziegler, A. Späth, E. Schaaf, W. Schuhmann* und *E. Winkelmann*, Liebigs Ann. Chem. *551*, 80 (1942).

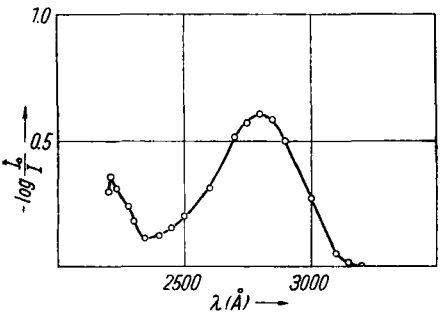

Abb. 1. UV-Absorptionsspektrum von 2-Äthyl-1-butyl-5-phenyl-pyrrol in 95%igem Alkohol

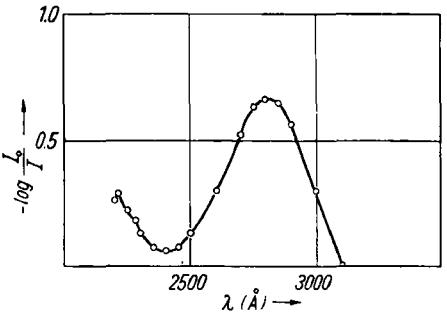

Abb. 2. UV-Absorptionsspektrum von 1-Butyl-2-phenyl-pyrrol in 95%igem Alkohol

alkensäureester, die unter den angewandten Bedingungen nicht unter Pyrrolringschluß weiterreagieren.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß entgegen der Erwartung von den untersuchten ungesättigten Carbonylverbindungen nur die Alkenylphenylketone als Ausgangsprodukte für die Darstellung von 1,2-5-substituierten Pyrrolderivaten in Frage kommen.

Beschreibung der Versuche

1,2-Phenylbuten-2-on-1

A. Knorr und *A. W. Weißenborn*[5]) haben diese Verbindung aus Crotonsäurechlorid und Benzol nach *Friedel-Crafts* dargestellt. Wir gewannen sie sowohl nach dieser Vorschrift als auch durch Umsetzung von Acetophenon mit Acetaldehyd in Anlehnung an eine Vorschrift von *J. E. Dubois*[6]) für die Darstellung aliphatischer ungesättigter Ketone.

200 g Acetophenon wurden auf 15° C gekühlt und mit 8,6 ccm 1,5n-methylalkoholischer Kalilauge versetzt. Unter kräftigem Rühren wurde in diese Lösung im Laufe von 2 Std. gasförmiger Acetaldehyd eingeleitet. Mit einer Lösung von wasserfreier Oxalsäure in Aceton wurde dann neutralisiert, das ausfallende Kaliumoxalat abgetrennt und das nicht umgesetzte Acetophenon im Vakuum abdestilliert. Zur Wasserabspaltung aus dem entstandenen Ketol wurden 100 ccm Acetanhydrid zugesetzt und 4 Std. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Abtrennung der entstandenen Essigsäure und des überschüssigen Acetanhydrids erfolgte durch Vakuumdestillation. Der Destillationsrückstand wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat ausgeäthert, der Ätherextrakt über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. $Sdp._8$ 122° C. *A. Knorr* und *W. Weißenborn* fanden $Sdp._{10}$ 125° C.

Das Dibrom-Additionsprodukt der auf beiden Wegen gewonnenen Verbindung zeigte keine Schmelzpunktdepression.

2,3-Dibrom-1-phenylbutanon-1

1 g 1-Phenylbuten-2-on-1 in 5 ccm Eisessig gelöst, wurde mit einer Lösung von Brom in Eisessig solange versetzt, bis eine schwach gelbe Färbung des Reaktionsgemisches bestehen blieb. Beim Zusatz von Wasser schieden sich farblose blättrige Kristalle ab, die nach einmaligem Umkristallisieren aus 70%iger Essigsäure bei 93—94° C schmolzen.

---

[5]) *A. Knorr* und *A. Weißenborn*, DRP. 495878 I.G. Farbenindustrie Frankfurt a. M. Frdl. *16*, 187 (1927—1929).

[6]) *J. E. Dubois*, Bull. Soc. Chim. France (5) *16*, 66 (1949).

Bromierung von 1-Phenylbuten-2-on-1

7,3 g 1-Phenylbuten-2-on-1 wurden in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und zusammen mit 8,9 g-Bromsuccinimid und 50 mg Benzoylperoxyd zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbte sich schon nach kurzer Zeit braun; beim Abkühlen verschwand die Bromfarbe, um bei weiterem Erhitzen wieder aufzutreten. Bis zum vollständigen Verbrauch des gesamten N-Bromsuccinimids mußte 7 Std. zum Sieden erhitzt werden. Nach dieser Zeit war in der Lösung kein freies Brom mehr nachweisbar. Es konnten 4,6 g Succinimid zurückgewonnen werden. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 10,5 g eines hellbraunen Öles. Aus der Lösung dieses Öles in Eisessig schieden sich bei tropfenweisem Zusatz von Wasser farblose Kristalle ab, die sich als 2,3-Dibrom-1-phenylbutan-on-1 charakterisieren ließen. Die verbleibende Lösung wurde im Vakuum eingedampft. Der Rückstand war auch bei tiefen Temperaturen nicht zur Kristallisation zu bringen. Bei der Vakuumdestillation trat Verharzung ein.

$C_{10}H_9OBr$ (225,1) Ber.: Br 35,5 Gef.: Br 31,3

1-Phenylhexen-2-on-1

180 ccm thiophen- und wasserfreies Benzol wurden unter Rühren mit 35 g wasserfreiem Aluminiumchlorid (0,26 Mol) versetzt, auf 50—60° C erwärmt und tropfenweise 13,2 g Hexensäurechlorid zugegeben. Nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur erfolgte die Aufarbeitung in der üblichen Weise. Ausbeute 9,5 g (54,6% d. Th.).

2-3-Dibrom-1-phenylhexanon-1

1 g des erhaltenen Ketons wurde in 5 ccm Eisessig gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von Brom in Eisessig versetzt bis eine leichte Gelbfärbung bestehen blieb. Bei der Zugabe von Wasser schied sich ein gelbes Öl ab, das aus wasserhaltigem Methanol umkristallisiert wurde. Schmp. 59,5—60,5° C.

$C_{12}H_{14}OBr_2$ (334,1)	Ber.: C 43,15	H 4,19	Br 47,9
	Gef.: » 43,21	» 4,46	» 47,5

1-Phenyl-hexen-2-on-1-semicarbazon

1 g des Ketons wurde in 5 ccm Alkohol gelöst und die Lösung tropfenweise mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Dazu wurde dann eine heiße Lösung von 1 g Semicarbazidchlorhydrat und 1 g Kaliumacetat in 85%igem Alkohol gegeben und 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach 48 Std. hatte sich ein kristalliner Niederschlag abgeschieden. Die abgetrennten und mit Wasser gewaschenen Kristalle wurden aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Schmp. 162,5—163,5° C.

$C_{13}H_{17}ON_3$ (231,3)	Ber.: C 67,5	H 7,4	N 18,20
	Gef.: » 67,15	» 7,52	» 17,90

Bromierung von 1-Phenylhexen-2-on-1

3,5 g 1-Phenylhexen-2-on-1 wurden in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit 3,6 g N-Bromsuccinimid und 25 mg Benzoylperoxyd versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Es trat keine merkliche Verfärbung des Reaktionsgemisches ein; nach 15 Min. war die Umsetzung beendet. Aus der erkalteten Lösung wurden 1,8 g Succinimid zurückgewonnen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb ein gelbes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte (4,5 g). Bei dem Versuch, die Verbindung im Vakuum zu destillieren, trat Zersetzung ein.

$C_{12}H_{13}OBr$ (253,2) Ber.: Br 31,6 Gef.: Br 28,6

Crotonsäureäthylester

Die Darstellung erfolgte über das Säurechlorid, das nach *H. Staudinger, J. Becker* und *H. Hirzel*[7]) aus Crotonsäure und Thionylchlorid in Petrolätherlösung dargestellt wurde. 30 g Crotonsäure ergaben 24 g (= 66% d. Th,) Säurechlorid. Sdp.$_{725}$ 125—126° C. Aus

[7]) *H. Staudinger, J. Becker* und *H. Hirzel*, Ber. dtsch. chem. Ges. *49*, 1991 (1916).

20 g Säurechlorid wurden durch Umsetzung mit Äthylalkohol 17 g (= 87% d. Th.) Äthylester gewonnen. Sdp.$_{720}$ 134—136° C.

4-Bromcrotonsäureäthylester

14,8 g Crotonsäureäthylester wurden in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und zusammen mit 23 g N-Bromsuccinimid und 100 mg Benzoylperoxyd 4 Std. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde vom Succinimid abgetrennt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Nach einem kleinen Vorlauf, der überwiegend aus nichtbromiertem Crotonsäureester bestand, ging der 4-Bromcrotonsäureäthylester zwischen 80 und 81° C/15 Torr. über Ausbeute 15 g (= 60% d. Th.).

$C_6H_9O_2Br$ (193,1) Ber.: Br 41,4 Gef.: Br 41,1

Hexen-2-, und Decen-2-säureäthylester

Die Hexen-2- und Decen-2-säure wurden durch Kondensation von Butyraldehyd bzw. Caprylaldehyd mit Malonsäure in Pyridinlösung dargestellt[8]). Die zugehörigen Äthylester ließen sich über die Säurechloride gewinnen. Hexen-2-säure-äthylester (Ausbeute 81,5%) Sdp.$_{18}$ 73—74° C; Decen-2-säure-äthylester (Ausbeute 76,1%) Sdp.$_{20}$ 133,5 bis 135° C.

4-Bromhexensäureäthylester

14,2 g Hexensäureäthylester und 17,8 g N-Bromsuccinimid wurden zusammen mit 100 mg Benzoylperoxyd in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff 80 Min. zum Sieden erhitzt. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurden 14,2 g (64% d. Th.) 4-Bromhexensäuremethylester gewonnen. Sdp.$_{18}$ 119—121° C.

$C_8H_{13}O_2Br$ (221,1) Ber.: Br 36,15 Gef.: Br 35,95

4-Bromdecensäureäthylester

4 g Decensäureäthylester wurden zusammen mit 3,5 g N-Bromsuccinimid und 25 mg Benzoylperoxyd 20 Min. in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff zum Sieden erhitzt. Es wurden 3 g (= 53,5% d. Th.) 4-Bromdecensäureäthylester erhalten. Sdp.$_{15}$ 162—164° C.

$C_{12}H_{21}O_2Br$ Ber.: Br 28,85 Gef.: Br 29,10

Penten-3-on-2 und Hexen-3-on-2 wurden nach *J. E. Dubois*[6]), 4-Methylpenten-3-on-2 nach *J. B. Conant* und *N. Tutle*[9]), Undecen-3-on-2 aus Caprylaldehyd und Aceton nach *H. Hupe* und *E. Hinterlang*[10]) bzw. Decensäurechlorid und Dimethylcadmium nach *H. Gilman* und *J. F. Nelson*[11]) und 2-Methylpenten-2-al-1 nach *V. Grignard* und *P. Abelmann*[12]) unter Verwendung von Piperidinacetat an Stelle von Kaliumhydroxyd dargestellt.

Die Umsetzung dieser Verbindungen mit N-Bromsuccinimid in einer Mischung aus Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Benzoylperoxyd führte zu instabilen uneinheitlichen Reaktionsprodukten, aus denen keine reinen Bromderivate zu isolieren waren.

2-Äthyl-1-butyl-5-phenylpyrrol

2,5 g 4-Brom-1-phenylhexen-2-on-1 wurden in 40 ccm Petroläther gelöst und mit einer Lösung von 5 g n-Butylamin in 20 ccm 50%igem Alkohol 5 Min. kräftig durchgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrocknete petrolätherische Lösung wurde vom Lösungsmittel

[8]) *J. Harding* und *C. Weizmann*, J. chem. Soc. [London] *97*, 299 (1910); *H. Thaler* und *W. Eisenlohr*, Biochem. Z. *308*, 90 (1941).

[9]) *J. B. Conant* und *N. Tutle*, Org. Synth. Coll. I, 199 (1948); I, 345 (1948).

[10]) *H. Hupe* und *E. Hinterlang*, Ber, dtsch. chem. Ges. *40*, 4766 (1907).

[11]) *H. Gilman* und *J. F. Nelson*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas *55*, 518 (1936).

[12]) *V. Grignard* und *P. Abelmann*, Bull. Soc. Chim. France (4) *7*, 642 (1910).

befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp.$_8$ 148—149° C. Ausbeute 0,9 g (40% d. Th.).

$C_{16}H_{21}N$ (227,3) Ber.: C 84,60 H 9,03 N 6,16
Gef.: » 84,35 » 8,90 » 6,36

1-Butyl-2-phenylpyrrol

2 g 4-Brom-1-phenyl-buten-2-on-1 wurden mit 1 g n-Butylamin versetzt. Nach kurzer Zeit traf heftiges Aufsieden unter Braunfärbung ein. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde mit 1n-Salzsäure mehrmals gewaschen. Das erhaltene Öl gab eine intensive *Ehrlich*sche Reaktion, es wurde in Alkohol aufgenommen, zur Entfernung des nichtumgesetzten Ketons mit Semicarbazid behandelt und anschließend die alkoholische Lösung mehrmals mit Petroläther ausgeschüttelt. Die vereinigten Petrolätherauszüge wurden getrocknet und mit Kohle behandelt. Der von Petroläther befreite Rückstand ließ sich nicht zur Kristallisation bringen. Für eine Elementaranalyse schien die Substanz nicht rein genug. Es wurde das UV-Absorptionsspektrum aufgenommen (Abb. 2), das das für Pyrrolderivate charakteristische Maximum von 2210 A besitzt.

1370. H. Pfanz und H. Müller

Zur Acetylierung des d,l-Pseudoephedrins

Aus der Pharmazeutischen Abteilung des VEB „Fahlberg-List", Magdeburg

(Eingegangen am 18. Juni 1954)

Über die Acetylierung der optisch-aktiven oder racemischen Isomeren des Ephedrins und Pseudoephedrins (bzw. deren Hydrochloride) liegen unterschiedliche Ergebnisse vor[1–4]), da häufig eine *Walden*sche Umkehrung im Verlauf der Acetylierung des d,l-Ephedrins[5]) und eine leicht eintretende N → O-Acylwanderung der Pseudoverbindung erfolgt[4]). Die gebildeten Basen und Hydrochloride werden deshalb einerseits als O-Acetyl-[3]), andererseits als N-Acetylderivate[1]) [2]) [4]) bezeichnet.

Es werden im folgenden einige Acetylierungsversuche beschrieben, die durch die Wahl des Ausgangsderivates oder der Acetylierungsbedingungen des Ephedrins kaum Zweifel über N- oder O-Acetylbindung zulassen.

N-Benzyl-d,l-pseudoephedrin[6]) reagiert mit Acetanhydrid leicht zum O-Acetyl-N-benzyl-d,l-pseudoephedrin, das nach Bildung seines Hydrochlorids beim katalytischen Debenzylieren auch nur wieder in O-Acetyl-d,l-pseudoephedrin-hydrochlorid (I)[7]), Schmp. 172—175° C) übergehen kann. Die aus I mit Alkali freigesetzte Base A schmilzt bei 92—94° C. Durch saure Entacetylierung wird daraus d,l-Pseudoephedrin-hydrochlorid erhalten.

Die Acetylierung des d,l-Pseudoephedrins bei Zimmertemperatur ergibt eine Base B gleichen Schmelzpunktes[7]), die mit wäßriger HCl ein Hydrochlorid II

[1]) *Schmidt* und *Callies*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. *250*, 154 (1912).
[2]) *Schmidt*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. *252*, 111 (1914).
[3]) *Mitchell*, J. Chem. Soc. [London] *1940*, 1153.
[4]) *Welsh*, J. Amer. Chem. Soc. *69*, 128 (1947); *Welsh*, J. Amer. Chem. Soc. *71*, 3500 (1949).
[5]) *Schmidt*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. *246*, 210(1908); *Späth* und *Göhring*, Mh. Chem. *41*, 319 (1920).
[6]) *Pfanz* und *Müller*, Arch. Pharmac. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. *288*, 11 (1955).
[7]) Hyrochloride: Römische Ziffern. Basen: Große Buchstaben.