

Chemie und Biochemie der Pflanzenstoffe, XXXVI¹⁾

Synthesen von 1,3-Diphenylpropylamin-Derivaten

Ludwig Reichel*) und Peter Pritze

Sektion Chemie der Humboldt-Universität,
DDR-1040 Berlin, Invalidenstraße 42

Eingegangen am 1. April 1974

Die 1,3-Diphenylpropylamin-Derivate **7a–c** werden durch Reduktion der Oxime **2a–c** und **6** erhalten. Das Oxim **2a** reagiert mit Hydroxylamin-hydrochlorid unter Abspaltung von Methanol je nach den Reaktionsbedingungen entweder zu dem Dioxim **3** oder zu dem (2-Benzofuryl)(phenyl)ketonoxim (**4**). Die Strukturen werden durch chemische Reaktionen und IR-Spektren bewiesen.

Chemistry and Biochemistry of Plant Constituents, XXXVI¹⁾. — Syntheses of 1,3-Diphenylpropylamine Derivatives

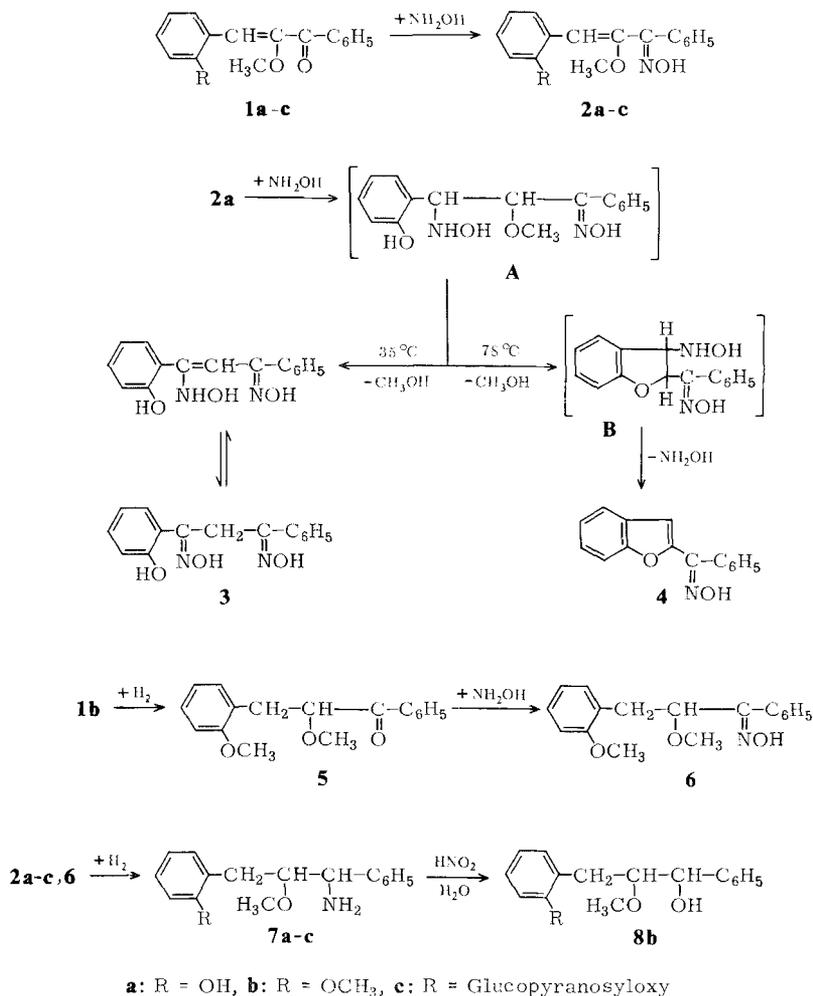
Reduction of the oximes **2a–c** and **6** affords the 1,3-diphenylpropylamine derivatives **7a–c**. The oxime **2a** reacts with hydroxylamine hydrochloride with elimination of methanol. Depending upon the reaction conditions the product is either the dioxime **3** or the 2-benzofuryl phenyl ketone oxime (**4**). The structures are proved by chemical reactions and IR spectra.

Für die Synthese von Flavanyl-Derivaten²⁾ interessierten einige bisher nicht bekannte 1,3-Diphenylpropylamin-Derivate. Es lag nahe, zu diesen über die entsprechenden Chalkonoxime und deren Reduktion zu gelangen. Zunächst wurde das 3-(2-Hydroxyphenyl)-2-methoxy-1-phenyl-2-propen-1-on (**1a**) mit überschüssigem Hydroxylamin-hydrochlorid in absolutem Äthanol/Natriumacetat/Eisessig, absolutem Pyridin oder alkalisch-äthanolischer Lösung umgesetzt, wobei das Oxim **2a** in guter Ausbeute entstand. Die Struktur von **2a** folgt aus der Elementaranalyse und dem IR-Spektrum. Durch Reaktion von **2a** mit Acetanhydrid/Pyridin konnte das Diacetyl-derivat gewonnen werden. In Äthanol liefert **2a** mit Hydroxylamin-hydrochlorid und wenig konzentrierter Salzsäure innerhalb 4 Tagen bei 37°C, vermutlich über die Zwischenstufe **A**, unter Abspaltung von Methanol das 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-phenyl-1,3-propandiondioxim (**3**). Die Elementaranalyse und das IR-Spektrum stimmen mit der angegebenen Struktur von **3** überein. Erwärmt man **2a** dagegen in absolutem Äthanol mit Hydroxylamin-hydrochlorid und wenig konzentrierter Salzsäure 2 Stunden auf 78°C, so wird, vermutlich wieder über **A**, unter Abspaltung von Methanol und durch Ringschluß wahrscheinlich zunächst **B** gebildet, das unter Abspaltung von Hydroxylamin in (2-Benzofuryl)(phenyl)ketonoxim (**4**) übergeht.

*) Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

¹⁾ XXXV. Mitteilung: L. Reichel und P. Pritze, Liebigs Ann. Chem. 1974, 120.

²⁾ L. Reichel, P. Pritze und H. Gragert, Liebigs Ann. Chem. 757, 79 (1972).



Aus 2-Methoxy-3-(2-methoxyphenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on (**1b**), das neu synthetisiert wurde, ließ sich das entsprechende Oxim **2b** analog zu **2a** darstellen.

Es ist bekannt³⁾, daß sich Chalkone partiell hydrieren lassen, und so konnte aus **1b** das 2-Methoxy-3-(2-methoxyphenyl)-1-phenyl-1-propanon (**5**) erhalten werden. Die Umsetzung von **5** mit Hydroxylamin führte zum Oxim **6**. Die Oxime **6** und **2b** ließen sich mit Pd(OH)₂/BaSO₄ zum 2-Methoxy-3-(2-methoxyphenyl)-1-phenylpropylamin (**7b**) reduzieren. Ebenso wurde **2a** zu **7a** reduziert. Die schwach basisch reagierenden Propylamine **7a** und **7b** konnten nicht in kristallisierter Form erhalten werden. Da sich die öligen Produkte nach 2–3 Tagen leicht verfärbten, wurden sie in die kristallinen Acetylderivate übergeführt. Von **7b** wurde das gut kristallisierende

³⁾ K. Freudenberg und K. Weinges, Liebigs Ann. Chem. **590**, 153 (1954); R. Bognár und M. Rákosi, Acta Chim. (Budapest) **13**, 217 (1957).

Hydrochlorid näher charakterisiert. Letzteres wurde durch Diazotieren und Verkochen in das 2-Methoxy-3-(2-methoxyphenyl)-1-phenyl-1-propanol (**8b**) abgewandelt. Die Verbindung **8b** haben wir auch als Vergleichssubstanz durch katalytische Hydrierung von **1b** dargestellt.

Aus 3-[2-(β -D-Glucopyranosyloxy)phenyl]-2-methoxy-1-phenyl-2-propen-1-on (**1c**) wurde das entsprechende Oxim **2c** dargestellt und dieses katalytisch zu **7c** reduziert, welches als Diastereomerenmisch anfiel. Die Verbindung **7c** wurde zur Salzbildung mit (+)-3-Bromcampher-3-sulfonsäure umgesetzt. Aus dem Salzmisch gelang es, durch fraktionierende Kristallisation mit Isoamylalkohol ein kristallines (+)-3-Bromcampher-3-sulfonat ($[\alpha]_D^{20} = +22^\circ$) abzutrennen.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. — Die IR-Spektren (in KBr) wurden mit einem Gerät UR 10 (VEB Zeiss) aufgenommen.

2-Methoxy-3-(2-methoxyphenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on (1b). — 5 g 3-(2-Hydroxyphenyl)-2-methoxy-1-phenyl-2-propen-1-on⁴⁾ (**1a**) wurden in 100 ml 2 N Natronlauge gelöst und 5 ml Dimethylsulfat zugegeben. Nach 10 min und öfterem Schütteln wurden weitere 10 ml Dimethylsulfat zugefügt. Die Lösung wurde sodann wiederholt geschüttelt und 15 min stehen gelassen. Danach wurden weitere 20 ml 2 N Natronlauge zugefügt und 20 min auf dem Wasserbad erwärmt. Nun wurde ausgeäthert und der Äther verdampft. Man erhielt ein tiefgelbes Öl, welches bald zu Kristallen erstarrte. Nach Umkristallisieren aus Methanol erhielt man gelbe Prismen mit Schmp. 50°C; Ausbeute 4.2 g (80%).

$C_{17}H_{16}O_3$ (268.3) Ber. C 76.10 H 5.98 OCH_3 23.15 Gef. C 76.12 H 6.04 OCH_3 23.43

2-Methoxy-3-(2-methoxyphenyl)-1-phenyl-1-propanol (8b). — 0.55 g $Pd(OH)_2/BaSO_4$ ⁵⁾ wurden in 70 ml Methanol vorhydriert und dann 3.1 g **1b** zugegeben. Bei der Hydrierung nahm die Lösung innerhalb 1.5 h 530 ml (ber. 520 ml) Wasserstoff auf. Das Filtrat lieferte nach Klärung mit Aktivkohle und Abdampfen des Lösungsmittels ein Öl, das nach 14-tägigem Stehenlassen im Tiefkühlschrank kristallin wurde. Aus Methanol kristallisierte **8b** durch Zutropfen von Wasser in farblosen, hexagonalen Blättchen vom Schmp. 48°C; Ausbeute 1.8 g (58%).

$C_{17}H_{20}O_3$ (272.3) Ber. C 75.00 H 7.36 OCH_3 22.75 Gef. C 74.97 H 7.40 OCH_3 22.59

2-Methoxy-3-(2-methoxyphenyl)-1-phenyl-1-propanon (5). — 2 g $Pd(OH)_2/BaSO_4$ ⁵⁾ wurden in 100 ml Methanol vorhydriert und 6 g **1b** zugegeben. Die Hydrierung wurde nach Aufnahme von 540 ml (ber. 550 ml) Wasserstoff nach 20 min abgebrochen. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt, das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute 3.5 g (58%) farblose Nadeln vom Schmp. 75–76°C.

$C_{17}H_{18}O_3$ (270.3) Ber. C 75.50 H 6.72 OCH_3 22.90 Gef. C 75.47 H 6.71 OCH_3 22.91

3-(2-Hydroxyphenyl)-2-methoxy-1-phenyl-2-propen-1-onoxim (**2a**)

a) 20 g **1a**, 15 g Hydroxylamin-hydrochlorid, 20 g Natriumacetat und 15 ml Eisessig wurden in 160 ml absol. Äthanol 7 h unter Rückfluß gekocht. Das Filtrat wurde mit Wasser versetzt und das Gemisch ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde nach Klären mit Aktivkohle i. Vak. eingedampft und der Rückstand in wenig Pyridin gelöst. Aus der Lösung fiel nach Zugabe von Wasser das Rohprodukt aus, welches abgesaugt wurde. Dieses ergab nach

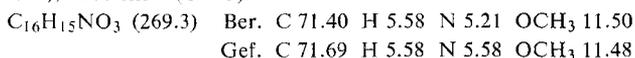
⁴⁾ R. Robinson und D. Pratt, J. Chem. Soc. **1923**, 748.

⁵⁾ R. Kuhn und H. J. Haas, Angew. Chem. **67**, 785 (1955).

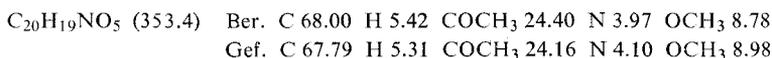
Umkristallisieren aus 80proz. Äthanol farblose Nadeln, die wechselnde Mengen Wasser und Äthanol enthielten. Nach 2stdg. Trocknen über P_4O_{10} bei $65^\circ C/5$ Torr erhielt man 11.2 g (54%) **2a** vom Schmp. $137-140^\circ C$.

b) 5 g **1a**, 6 g Hydroxylamin-hydrochlorid, 8.5 g Kaliumhydroxid in 15 ml Wasser und 25 ml Äthanol wurden 1.5 h unter Rückfluß gekocht. Nach der Umsetzung wurde mit Eisessig neutralisiert und nach Zugabe von Wasser das Gemisch ausgeäthert. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei a). Ausbeute 1.2 g (23%); Schmp. $138-140^\circ C$.

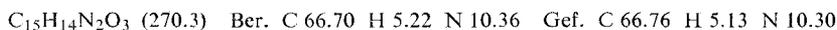
c) 5 g **1a**, 5 g Hydroxylamin-hydrochlorid wurden in 100 ml absol. Pyridin eingetragen und 3 h bei $37^\circ C$ unter öfterem Schütteln stehengelassen. Das Pyridin wurde i. Vak. stark eingengt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Der sich bildende Niederschlag wurde abgesaugt und wie bei a) aufgearbeitet. Ausbeute 4.5 g (85%); Schmp. $137-139^\circ C$. — IR (KBr): 995 (NOH), 1260 cm^{-1} (C—O).



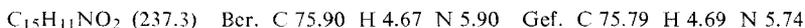
Diacetylverbindung: 1 g **2a** wurden in 10 ml absol. Pyridin gelöst und mit 10 ml Acetanhydrid versetzt. Nach dem Stehen über Nacht bei $37^\circ C$ wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei das Rohprodukt ausfiel. Dieses wurde abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 900 mg (68%) farblose, hexagonale Blättchen vom Schmp. $115-116^\circ C$.



1-(2-Hydroxyphenyl)-3-phenyl-1,3-propandiondioxim (**3**). — 3.5 g **2a** wurden in 100 ml 80proz. Äthanol und 0.35 ml konz. Salzsäure mit 3 g Hydroxylamin-hydrochlorid 4 Tage bei $37^\circ C$ umgesetzt. Dann wurde mit 2 N Natronlauge neutralisiert, mit Aktivkohle geklärt und die Hälfte des Äthanol's i. Vak. abdestilliert. Nach Zugabe von Wasser wurde der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Anschließend wurde dieser zur Reinigung mit Tetrachlorkohlenstoff ausgekocht, das auch in heißem Tetrachlorkohlenstoff schwerlösliche **3** abgesaugt und aus Methanol/Wasser (1:1) umkristallisiert. Ausbeute 1.45 g (42%) farblose Nadeln vom Schmp. $200-202^\circ C$ (Zers.), die mit $FeCl_3$ eine blutrote Färbung ergeben. — IR (KBr): 1590 cm^{-1} (C=N).



(2-Benzofuryl)(phenyl)ketonoxim (**4**). — 3.5 g **2a** wurden in 80 ml absol. Äthanol und 0.3 ml konz. Salzsäure mit 2 g Hydroxylamin-hydrochlorid 2 h unter Rückfluß gekocht. Dann wurde mit 2 N Natronlauge neutralisiert, mit Aktivkohle geklärt, die Hälfte des Äthanol's abdestilliert und Wasser zugegeben. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus Äthanol/Wasser (1:1) umkristallisiert. Ausbeute 1.3 g (42%) farblose Kristalle vom Schmp. $131^\circ C$ (Lit.⁶⁾: $131^\circ C$). Der Mischschmelzpunkt mit authentischem Material⁶⁾ zeigte keine Depression.



2-Methoxy-3-(2-methoxyphenyl)-1-phenyl-2-propen-1-onoxim (**2b**)

a) 10 g **1b**, 10 g Hydroxylamin-hydrochlorid, 14 g Natriumacetat und 10 ml Eisessig wurden in 100 ml absol. Äthanol 7 h unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von Wasser wurde der sich bildende Niederschlag abgesaugt und aus 80proz. Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 5 g (47%) farblose Nadeln vom Schmp. $155-161^\circ C$.

b) 10 g **1b**, 12 g Hydroxylamin-hydrochlorid, 15 g Kaliumhydroxid in 20 ml Wasser und 50 ml Äthanol wurden 1.5 h unter Rückfluß gekocht. Nach Neutralisieren mit Eisessig und Zugabe von Wasser wird wie bei a) aufgearbeitet. Ausbeute 7.8 g (74%); Schmp. $156-161^\circ C$.

⁶⁾ R. Stoermer, Ber. Deut. Chem. Ges. **57**, 77 (1924).

c) 2 g **1b**, 2 g Hydroxylamin-hydrochlorid wurden in 50 ml absol. Pyridin 4 Tage bei 37°C aufbewahrt. Nach Einengen der Lösung i. Vak. und Zugabe von Wasser erfolgt Aufarbeitung wie bei a). Ausbeute 1.3 g (62%); Schmp. 155–161°C.

$C_{17}H_{17}NO_3$ (283.3) Ber. C 72.20 H 6.04 N 4.95 OCH₃ 21.90
Gef. C 72.06 H 6.12 N 4.84 OCH₃ 22.07

Acetylverbindung: 7 g **2b** wurden in 50 ml absol. Pyridin gelöst, mit 50 ml Acetanhydrid versetzt und 2 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Das beim Eingießen in Wasser ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und aus 80proz. Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 3.8 g (48%) farblose Nadeln vom Schmp. 95–96°C.

$C_{19}H_{19}NO_4$ (325.5) Ber. C 70.10 H 5.88 N 4.30 OCH₃ 19.10
Gef. C 69.90 H 5.82 N 4.35 OCH₃ 19.25

2-Methoxy-3-(2-methoxyphenyl)-1-phenyl-1-propanonoxim (**6**). — 3.5 g **5**, 5 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 6 g Kaliumhydroxid in 200 ml Wasser und 80 ml Äthanol wurden 10 h unter Rückfluß gekocht. Nach Neutralisation mit Eisessig und Zugabe von Wasser fiel **6** aus, welches abgesaugt und aus Äthanol/Wasser (1:1) umkristallisiert wurde. Ausbeute 3 g (82%) farblose Nadeln vom Schmp. 96–98°C.

$C_{17}H_{19}NO_3$ (285.3) Ber. C 71.60 H 6.60 N 4.92 OCH₃ 21.70
Gef. C 71.78 H 6.53 N 5.18 OCH₃ 21.55

N-Acetyl-3-(2-acetoxyphenyl)-2-methoxy-1-phenylpropylamin (Diacylderivat von **7a**). — 2 g Pd(OH)₂/BaSO₄⁵⁾ wurden in 100 ml Methanol vorhydriert und 3 g **2a** zugegeben. Bei der Hydrierung nahm die Lösung innerhalb 5 h 720 ml (ber. 790 ml) Wasserstoff auf. Das Filtrat wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und i. Vak. zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit 30 ml absol. Pyridin und 30 ml Acetanhydrid 24 h bei 37°C aufbewahrt. Nach Zugabe von Wasser wurde das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus Methanol/Wasser (1:1) umkristallisiert. Ausbeute 1.2 g (32%) farblose Nadeln vom Schmp. 128°C.

$C_{20}H_{23}NO_4$ (341.4) Ber. C 70.40 H 6.76 COCH₃ 25.20 N 4.12 OCH₃ 9.10
Gef. C 70.18 H 6.55 COCH₃ 25.15 N 4.16 OCH₃ 9.22

2-Methoxy-3-(2-methoxyphenyl)-1-phenylpropylamin-hydrochlorid (**7b**·HCl). — 3 g Pd(OH)₂/BaSO₄⁵⁾ wurden in 200 ml Methanol vorhydriert und 10 g **2b** zugegeben. Bei der Hydrierung wurden innerhalb 4 h 2500 ml (ber. 2430 ml) Wasserstoff aufgenommen. Das alkalisch reagierende Filtrat wurde mit verd. Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und i. Vak. bei 30–35°C zur Trockene eingedampft. Nach Umkristallisieren aus Wasser erhielt man 6 g (55%) farblose Nadeln vom Schmp. 208°C.

$C_{17}H_{22}ClNO_2$ (307.8) Ber. C 66.40 H 7.21 Cl 11.35 N 4.55 OCH₃ 20.20
Gef. C 66.60 H 7.06 Cl 11.35 N 4.51 OCH₃ 20.42

N-Acetyl-2-methoxy-3-(2-methoxyphenyl)-1-phenylpropylamin (Acetylderivat von **7b**)

a) 2 g Pd(OH)₂/BaSO₄⁵⁾ wurden in 70 ml Methanol vorhydriert und 2.5 g **6** zugegeben. Bei der Hydrierung wurden innerhalb 4 h 400 ml (ber. 434 ml) Wasserstoff aufgenommen. Die alkalisch reagierende, methanolische Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert und dieser mit Äthanol gewaschen. Die erhaltene Lösung wurde mit verd. Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und i. Vak. zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit 40 ml absol. Pyridin und 30 ml Acetanhydrid 30 h bei 37°C stehengelassen. Beim Eingießen in Wasser fiel das Reaktionsprodukt aus, welches abgesaugt und aus 60proz. Methanol umkristallisiert wurde. Ausbeute 1.14 g (44%) farblose Nadeln vom Schmp. 117–118°C. Der Mischschmelzpunkt mit dem nach b) hergestellten Produkt zeigte keine Depression.

b) 1.5 g **7b**·HCl wurden in 20 ml absol. Pyridin und 20 ml Acetanhydrid 48 h bei 37°C acetyliert. Das mit Wasser ausgefällte Produkt wurde abgesaugt und aus 60proz. Methanol umkristallisiert. Ausbeute 0.8 g (52%) farblose Nadeln vom Schmp. 117–118°C. Der Mischschmelzpunkt mit dem nach a) hergestellten Produkt zeigte keine Depression.

$C_{19}H_{23}NO_3$ (313.4) Ber. C 72.90 H 7.40 $COCH_3$ 13.73 N 4.47 OCH_3 19.89
Gef. C 73.09 H 7.60 $COCH_3$ 13.56 N 4.53 OCH_3 20.05

2-Methoxy-3-(2-methoxyphenyl)-1-phenyl-1-propanol (**8b**). — 1 g **7b**·HCl wurde in 100 ml 0.5 N Salzsäure gelöst und bei 0–5°C mit einer 10proz. $NaNO_2$ -Lösung diazotiert. Nach 0.5stdg. Stehen bei 0°C wurde die Lösung 10 min auf 50°C erwärmt, wobei sich ein Öl abschied. Dieses wurde in Methanol gelöst und die Lösung nach Klärung mit Aktivkohle tropfenweise mit Wasser versetzt. Kristallisation erfolgte nach Animpfen mit dem aus **1b** hergestellten Vergleichspräparat **8b** (s. oben). Nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser erhielt man 200 mg (22%) farblose, hexagonale Blättchen vom Schmp. 48°C. Der Mischschmelzpunkt mit der aus **1b** hergestellten Vergleichssubstanz zeigte keine Depression.

3-[2-(β-D-Glucopyranosyloxy)phenyl]-2-methoxy-1-phenyl-2-propen-1-onoxim (**2c**). — 20 g 3-[2-(β-D-Glucopyranosyloxy)phenyl]-2-methoxy-1-phenyl-2-propen-1-on²⁾ (**1c**) wurden in 200 ml absol. Pyridin mit 12 g Hydroxylamin-hydrochlorid 4 Tage bei 37°C umgesetzt. Zur Aufarbeitung wurden 20 g Natriumhydrogencarbonat zugefügt, das Pyridin i. Vak. abdestilliert und zur Entfernung restlichen Pyridins nach Zugabe von Wasser eine dreimalige azeotrope Vakuumdestillation durchgeführt. Das resultierende gallertige Produkt wurde anschließend 2 Tage bei 35°C/12 Torr getrocknet. Das Gemisch wurde in einer Soxhlet-Apparatur erschöpfend mit Aceton extrahiert. Die aus dem Extrakt abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und aus Aceton umkristallisiert. Die farblosen Nadeln enthielten wechselnde Mengen Kristallwasser, das in 6 h bei 65°C/5 Torr über P_4O_{10} abgegeben wurde. Ausbeute 12 g (58%) wasserfreies Präparat vom Schmp. 172–174°C, $[\alpha]_D^{25} = -22^\circ$ ($c = 0.9$, Dioxan).

$C_{22}H_{25}NO_8$ (431.4) Ber. C 61.20 H 5.85 N 3.25 OCH_3 7.18
Gef. C 61.40 H 6.01 N 3.20 OCH_3 7.07

3-[2-(β-D-glucopyranosyloxy)phenyl]-2-methoxy-1-phenylpropylammonium[(+)-3-bromcampher-3-sulfonat] [(+)-3-Bromcampher-3-sulfonat von **7c**]. — 5 g $Pd(OH)_2/BaSO_4^{5)}$ wurden in 100 ml Methanol vorhydriert und dann 5 g **2c** zugegeben. Bei der Hydrierung wurden innerhalb von 7 h 850 ml (ber. 880 ml) Wasserstoff aufgenommen. Zum Filtrat wurden 15proz. (+)-3-Bromcampher-3-sulfonsäure-Lösung bis zu einem pH-Wert 5.5 zugefügt. Die methanolisch-wäßrige Lösung wurde nach Klärung mit Aktivkohle i. Vak. zur Trockene eingedampft. Der Rückstand, ein zähes Öl, erstarrte nach 2 h bei 35°C/8 Torr zu einer glasigen Masse. Ausbeute 8 g (95%) glasiges Rohprodukt. Aus 2.2 g Rohprodukt resultierten nach 2maligem Umkristallisieren aus Isoamylalkohol, Behandeln mit absol. Äther und 10stdg. Trocknen bei 100°C/5 Torr über P_4O_{10} 1.05 g (47%) farblose Nadeln vom Schmp. 184°C, $[\alpha]_D^{25} = +22^\circ$ ($c = 1.8$, Methanol).

$C_{32}H_{44}BrNO_{11}S$ (730.7) Ber. C 52.70 H 6.07 Br 10.94 N 1.92 OCH_3 4.24
Gef. C 52.90 H 6.16 Br 11.09 N 1.94 OCH_3 4.29

[97/74]