

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Potassium 4-azidobenzenesulfonate¹

Frank Biesemeier, Gertraud Geiseler, Klaus Harms and Ulrich Müller*

Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, 35032 Marburg, Germany
Correspondence e-mail: mueller@chemie.uni-marburg.de

Received 6 June 2014; accepted 4 July 2014

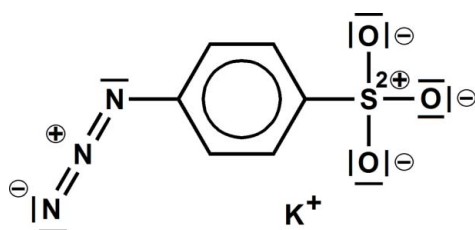
Edited by E. F. C. Herdtweck, Technischen Universität München, Germany

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 193$ K; mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.003$ Å;
 R factor = 0.018; wR factor = 0.048; data-to-parameter ratio = 11.5.

In, $\text{K}^+ \cdot \text{SO}_3\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}_3^-$, the conformation angle of the azido group with respect to the benzene ring is $19.1(3)^\circ$, so that the anion is chiral within the crystal structure. In addition, the crystal structure is also chiral (Sohncke space group). The potassium ion is coordinated by three closer O atoms from three different sulfonyl groups [$\text{K} \cdots \text{O}$ 2.6486 (17) to 2.7787 (17) Å], three more distant O atoms [$\text{K} \cdots \text{O}$ 2.959 (2) to 3.206 (2) Å] and three N atoms at 3.073 (2) to 3.268 (2) Å. The anions are packed into layers perpendicular to b , only O and N atoms being at the surface of the layers. The K^+ ions are located between the layers.

Related literature

For the synthesis, see: Biesemeier *et al.* (2003). For the crystal structures of the same anion with different cations, see: Biesemeier *et al.* (2004a,b,c).



Experimental

Crystal data

$\text{K}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_3\text{S})$
 $M_r = 237.28$
Orthorhombic, $P2_12_12_1$
 $a = 5.4220(5)$ Å
 $b = 7.9937(7)$ Å
 $c = 19.267(2)$ Å

$V = 835.08(15)$ Å³
 $Z = 4$
Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 0.87$ mm⁻¹
 $T = 193$ K
 $0.55 \times 0.33 \times 0.25$ mm

Data collection

STOE IPDS2 diffractometer
Absorption correction: integration
(*XPREP*; Bruker, 2012)
 $T_{\min} = 0.740$, $T_{\max} = 0.841$

6140 measured reflections
1639 independent reflections
1591 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.038$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.018$
 $wR(F^2) = 0.048$
 $S = 1.09$
1639 reflections
143 parameters
All H-atom parameters refined
 $\Delta\rho_{\max} = 0.32$ e Å⁻³

$\Delta\rho_{\min} = -0.25$ e Å⁻³
Absolute structure: Flack x
determined using 636 quotients
[[I^+)-(I^-)]/[(I^+)+(I^-)]
(Parsons & Flack, 2004)
Absolute structure parameter:
0.004 (16)

Data collection: *X-AREA* (Stoe & Cie, 2005); cell refinement: *X-AREA*; data reduction: *X-AREA*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL2013* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *DIAMOND* (Brandenburg, 2000); software used to prepare material for publication: *SHELXL2013*.

Supporting information for this paper is available from the IUCr electronic archives (Reference: HP2068).

References

- Biesemeier, F., Harms, K. & Müller, U. (2003). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630**, 787–793.
Biesemeier, F., Harms, K. & Müller, U. (2004a). *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **219**, 37–38.
Biesemeier, F., Harms, K. & Müller, U. (2004b). *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **219**, 39–40.
Biesemeier, F., Harms, K. & Müller, U. (2004c). *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **219**, 41–43.
Brandenburg, K. (2000). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
Bruker (2012). *XPREP*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
Parsons, S. & Flack, H. (2004). *Acta Cryst.* **A60**, s61.
Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
Stoe & Cie (2005). *X-AREA* und *X-RED32*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.

¹ This paper is dedicated to Professor Dr Werner Massa on his 70th birthday.

supporting information

Acta Cryst. (2014). E70, m300 [doi:10.1107/S1600536814015669]

Potassium 4-azidobenzenesulfonate

Frank Biesemeier, Gertraud Geiseler, Klaus Harms and Ulrich Müller

S1. Experimentelles

S1.1. Synthese und Kristallisation

Zur Synthese siehe Biesemeier *et al.* (2003). Beim letzten Schritt, der Kristallisation von $\text{K}[\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_3]$ aus Methanol, wurden die Kristalle aber nicht durch Abkühlen der Lösung erhalten, sondern durch partielle Verdunstung des Methanols bei Zimmertemperatur. Nach ihren Röntgendiagrammen haben die erhaltenen Kristalle die gleiche Struktur bei Zimmertemperatur und bei 193 K.

Elementaranalyse: C 30,30 % (ber. 30,37 %), H 1,92 % (ber. 1,70 %), N 17,68 % (ber. 17,71 %).

Infrarot-Spektrum (KBr-Pressling und Nujol-Verreibung, Absorptionsmaxima in cm^{-1}): 2142 ($\nu_{\text{as}} \text{N}_3$), 1591, 1493, 1272 ($\nu_{\text{s}} \text{N}_3$), 1207 ($\nu_{\text{as}} \text{SO}_3$), 1143, 1117 ($\nu_{\text{s}} \text{SO}_3$), 1041, 1005, 831, 729, 711 (νCS), 650 (δN_3), 569 (δSO_3), 524.

S1.2. Verfeinerung

Die Kristalldaten und Angaben zur Messung und Strukturverfeinerung sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

S2. Ergebnisse und Diskussion

Die Titelverbindung wurde neben Kalium-4-pentazolylnbensolsulfonat ($\text{K}^+[\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_3]^-$) wie beschrieben hergestellt (Biesemeier *et al.*, 2003), aus 4-Diazoniumbenzolsulfonat und Natriumazid und anschließender Fällung mit KOH aus methanolischer Lösung bei -50°C . Das $[\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3]^-$ -Ion eignet sich um K^+ von Na^+ durch Fällungsreaktion aus methanolischer Lösung zu trennen. Durch Extraktion mit Aceton, Eindampfen der Lösung und Umkristallisation aus Methanol wurden Kristalle der Titelverbindung erhalten. Wird das Umkristallisieren durch Abkühlen der methanolischen Lösung auf -45°C bewirkt, so entstehen Kristalle, die Satellitenreflexe zeigen. Lässt man dagegen das Methanol bei Zimmertemperatur verdunsten, treten keine Satellitenreflexe auf.

Das $[\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_3]^-$ -Ion hat dieselbe Struktur, wie sie schon bei $[\text{THF}-\text{K}-18\text{-Krone}-8][\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_3]$ (Biesemeier *et al.*, 2003) und mit weiteren Kationen (Biesemeier *et al.*, 2004*a,b,c*) gefunden wurde (Fig. 1). Die Azidogruppe ist leicht geknickt (Winkel N–N–N $174,3^\circ$). Der Konformationswinkel der Azidogruppe relativ zum aromatischen Ring beträgt $19,1^\circ$. Damit ist das Molekül im Kristall chiral; im Kristall liegt kein Racemat vor (Sohncke-Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$).

Ein Kalium-Ion ist von drei nähergelegenen O-Atomen aus drei verschiedenen Sulfonylgruppen koordiniert ($\text{S}\cdots\text{O}$ -Abstände 2,65 bis 2,78 Å). Dazu kommen drei etwas längere $\text{S}\cdots\text{O}$ -Kontakte zu drei weiteren O-Atomen. Von den insgesamt vier koordinierten Sulfonylgruppen sind zwei chelatartig an das K^+ -Ion koordiniert. Etwas entfernter befinden sich Stickstoff-Atome (3,07, 3,10, 3,27 Å und weitere). Rechnet man nur die drei nächsten N-Atome zur Koordinationssphäre, so ist das Koordinationspolyeder ein 4-5-Polyeder, d.h. es hat ein verzerktes Quadrat und ein gegenüberliegendes verzerktes Fünfeck als Deckflächen (Fig. 2). Im Gegensatz dazu haben die N-Atome des $[\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_3]^-$ -Ions im $\text{Na}[\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_3]$ keine Kontakte mit einem Na^+ -Ion (Biesemeier *et al.*, 2004*a,b,c*, Seite 37), ebensowenig wie mit den stark abgeschirmten Kalium-Atomen im $[\text{K}-18\text{-Krone}-6\text{-THF}][\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_3]$ (Biesemeier *et al.*, 2003).

Die $[\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_3]^-$ -Ionen sind zu Schichten senkrecht zur b -Achse gepackt. Auf den Außenseiten der Schichten befinden sich nur N- und O-Atome. Die K^+ -Ionen befinden sich zwischen den Schichten (Fig. 3).

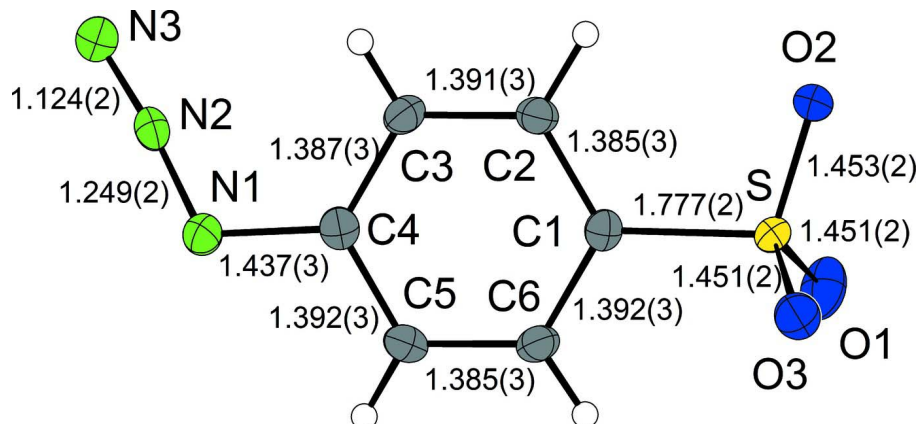


Figure 1

Die Molekularstruktur des $[\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_3]^-$ -Ions. Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 193 K. Bindungslängen in Å.

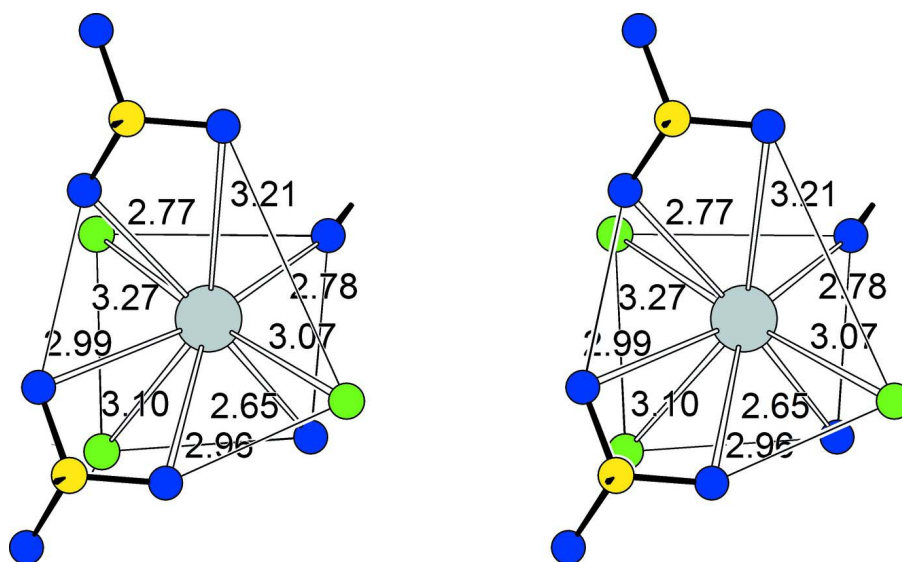


Figure 2

Das Koordinationspolyeder um ein K^+ -Ion bis 3,30 Å. Kontaktabstände in Å. Man betrachte das Stereobild über Kreuz (linkes Bild für das rechte Auge).

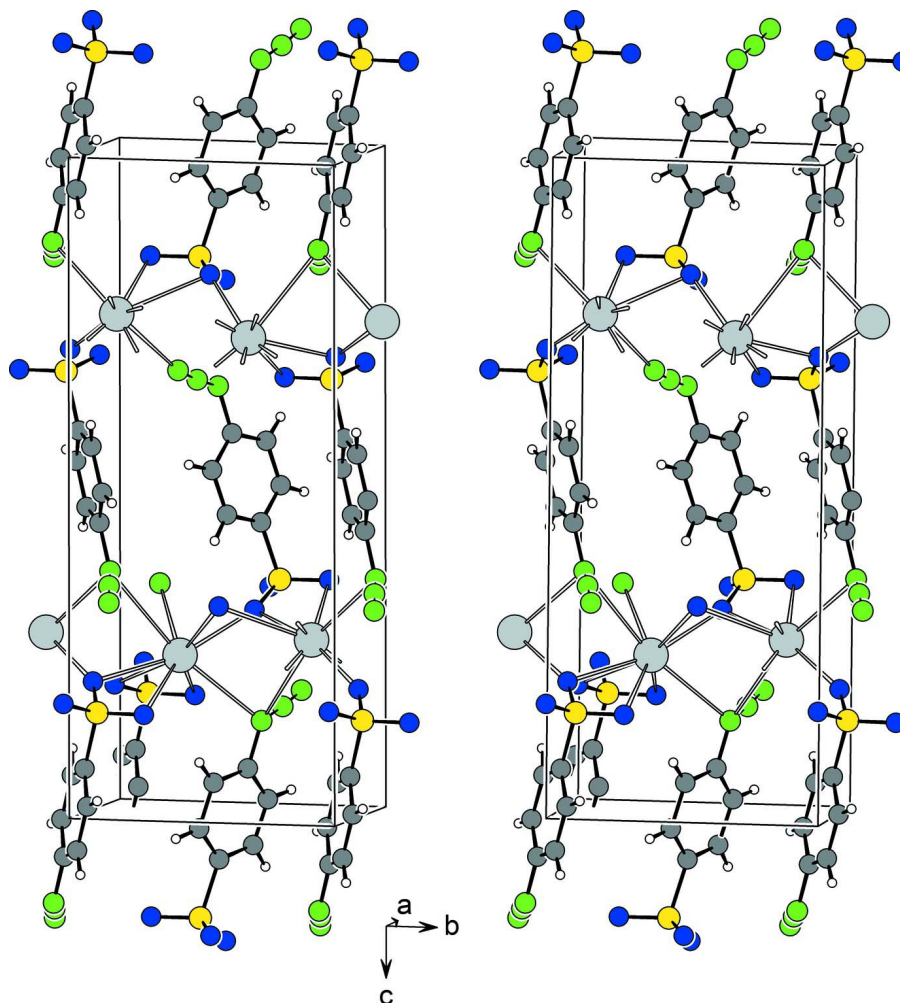


Figure 3

Die Kristallpackung in $\text{K}[\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_3]$. Beim K^+ -Ion im der Mitte unten sind alle koordinierten Atome bis zu einem Abstand von 3,30 Å eingezeichnet. Stereobild über Kreuz betrachten.

Kalium-4-azido-bezolsulfonat

Crystal data

$\text{K}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_3\text{S})$
 $M_r = 237.28$
 Orthorhombic, $P2_12_12_1$
 $a = 5.4220 (5) \text{ \AA}$
 $b = 7.9937 (7) \text{ \AA}$
 $c = 19.267 (2) \text{ \AA}$
 $V = 835.08 (15) \text{ \AA}^3$
 $Z = 4$
 $F(000) = 480$

Data collection

STOE IPDS2
 diffractometer
 Radiation source: sealed X-ray tube

$D_x = 1.887 \text{ Mg m}^{-3}$
 Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$
 Cell parameters from 10459 reflections
 $\theta = 2.1\text{--}26.1^\circ$
 $\mu = 0.87 \text{ mm}^{-1}$
 $T = 193 \text{ K}$
 Prism, yellow
 $0.55 \times 0.33 \times 0.25 \text{ mm}$

Graphite monochromator
 ω scans

Absorption correction: integration
(*XPREP*; Bruker, 2012)
 $T_{\min} = 0.740$, $T_{\max} = 0.841$
6140 measured reflections
1639 independent reflections
1591 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.038$
 $\theta_{\max} = 26.1^\circ$, $\theta_{\min} = 2.1^\circ$
 $h = -6 \rightarrow 6$
 $k = -9 \rightarrow 9$
 $l = -23 \rightarrow 23$

Refinement

Refinement on F^2
Least-squares matrix: full
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.018$
 $wR(F^2) = 0.048$
 $S = 1.09$
1639 reflections
143 parameters
0 restraints
Primary atom site location: structure-invariant
direct methods
Secondary atom site location: difference Fourier
map

Hydrogen site location: difference Fourier map
All H-atom parameters refined
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0214P)^2 + 0.2034P]$
where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0.32 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0.25 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
Absolute structure: Flack x determined using
636 quotients $[(I^+)-(I^-)]/[(I^+)+(I^-)]$ (Parsons &
Flack, 2004)
Absolute structure parameter: 0.004 (16)

Special details

Geometry. All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
K	-0.01018 (9)	0.67980 (6)	0.26487 (2)	0.02287 (13)
S	0.49304 (10)	-0.10392 (6)	0.33927 (2)	0.01569 (12)
O1	0.5157 (4)	-0.28483 (18)	0.33948 (8)	0.0325 (4)
O2	0.2819 (3)	-0.0487 (2)	0.29887 (7)	0.0216 (3)
O3	0.7217 (3)	-0.0217 (2)	0.32010 (8)	0.0274 (4)
N1	0.3166 (3)	0.0942 (2)	0.63445 (9)	0.0211 (4)
N2	0.1000 (3)	0.1318 (2)	0.65003 (9)	0.0186 (4)
N3	-0.0882 (3)	0.1672 (3)	0.66954 (10)	0.0253 (4)
C1	0.4320 (4)	-0.0448 (3)	0.42651 (10)	0.0170 (4)
C2	0.2204 (4)	0.0433 (3)	0.44334 (10)	0.0193 (4)
C3	0.1787 (4)	0.0909 (3)	0.51178 (10)	0.0195 (4)
C4	0.3477 (4)	0.0485 (3)	0.56286 (10)	0.0179 (4)
C5	0.5598 (4)	-0.0410 (3)	0.54628 (11)	0.0203 (4)
C6	0.6009 (4)	-0.0873 (3)	0.47797 (11)	0.0196 (4)
H2	0.095 (4)	0.065 (3)	0.4069 (12)	0.020 (6)*
H3	0.047 (5)	0.153 (3)	0.5228 (12)	0.019 (6)*
H5	0.665 (5)	-0.074 (3)	0.5797 (13)	0.021 (6)*
H6	0.730 (5)	-0.150 (3)	0.4652 (13)	0.023 (6)*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
K	0.0214 (2)	0.0205 (2)	0.0268 (2)	-0.0031 (2)	0.0020 (2)	-0.00356 (16)
S	0.0137 (2)	0.0174 (2)	0.0159 (2)	0.0008 (2)	0.0016 (2)	-0.00066 (16)
O1	0.0519 (10)	0.0183 (8)	0.0275 (8)	0.0083 (8)	0.0062 (10)	-0.0005 (6)
O2	0.0165 (7)	0.0300 (8)	0.0183 (7)	0.0033 (7)	-0.0023 (6)	-0.0031 (6)
O3	0.0159 (7)	0.0446 (10)	0.0217 (7)	-0.0074 (7)	0.0043 (6)	-0.0003 (7)
N1	0.0184 (8)	0.0264 (9)	0.0185 (8)	-0.0001 (8)	0.0012 (7)	-0.0022 (8)
N2	0.0228 (9)	0.0187 (9)	0.0144 (8)	-0.0008 (7)	-0.0018 (7)	-0.0022 (6)
N3	0.0252 (10)	0.0290 (10)	0.0218 (9)	0.0045 (8)	0.0000 (7)	-0.0027 (8)
C1	0.0177 (10)	0.0166 (9)	0.0167 (8)	-0.0022 (8)	0.0020 (7)	-0.0003 (7)
C2	0.0162 (10)	0.0234 (10)	0.0182 (10)	0.0014 (9)	-0.0010 (7)	0.0024 (8)
C3	0.0165 (9)	0.0213 (10)	0.0208 (9)	0.0024 (9)	0.0032 (8)	-0.0001 (8)
C4	0.0178 (10)	0.0181 (10)	0.0177 (9)	-0.0044 (8)	0.0014 (7)	0.0002 (8)
C5	0.0173 (10)	0.0228 (10)	0.0207 (9)	0.0002 (8)	-0.0035 (7)	0.0014 (8)
C6	0.0147 (9)	0.0214 (11)	0.0228 (10)	0.0020 (9)	0.0012 (8)	-0.0011 (8)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

K—O1 ⁱ	3.206 (2)	N1—C4	1.437 (3)
K—O1 ⁱⁱ	2.959 (2)	N1—N2	1.249 (2)
K—O2 ⁱⁱⁱ	2.6486 (17)	N2—N3	1.124 (3)
K—O2 ⁱ	2.7652 (18)	C1—C2	1.385 (3)
K—O3 ^{iv}	2.7787 (17)	C1—C6	1.392 (3)
K—O3 ⁱⁱ	2.9900 (19)	C2—C3	1.391 (3)
K—N1 ^v	3.0731 (19)	C3—C4	1.387 (3)
K—N3 ^{vi}	3.1001 (19)	C4—C5	1.391 (3)
K—N1 ^{vii}	3.2680 (18)	C5—C6	1.385 (3)
S—O1	1.4514 (15)	C2—H2	0.99 (2)
S—O2	1.4530 (15)	C3—H3	0.90 (3)
S—O3	1.4510 (16)	C5—H5	0.90 (3)
S—C1	1.7772 (19)	C6—H6	0.90 (3)
O2 ⁱⁱⁱ —K—O2 ⁱ	165.85 (3)	N3 ^{vi} —K—N1 ^{vii}	63.38 (5)
O2 ⁱⁱⁱ —K—O3 ^{iv}	68.91 (5)	O1 ⁱ —K—N1 ^{vii}	90.59 (4)
O2 ⁱ —K—O3 ^{iv}	105.79 (5)	O3—S—O1	112.31 (12)
O2 ⁱⁱⁱ —K—O1 ⁱⁱ	78.93 (5)	O3—S—O2	113.54 (9)
O2 ⁱ —K—O1 ⁱⁱ	107.90 (5)	O1—S—O2	111.77 (11)
O3 ^{iv} —K—O1 ⁱⁱ	146.17 (5)	O1—S—C1	106.14 (9)
O2 ⁱⁱⁱ —K—O3 ⁱⁱ	116.42 (5)	O2—S—C1	106.21 (9)
O2 ⁱ —K—O3 ⁱⁱ	64.39 (4)	O3—S—C1	106.23 (9)
O3 ^{iv} —K—O3 ⁱⁱ	161.09 (5)	S—O1—K ^{viii}	99.64 (10)
O1 ⁱⁱ —K—O3 ⁱⁱ	47.81 (4)	S—O1—K ^{ix}	90.64 (9)
O2 ⁱⁱⁱ —K—N1 ^v	68.35 (5)	S—O2—K ^x	153.64 (10)
O2 ⁱ —K—N1 ^v	125.79 (5)	S—O2—K ^{ix}	109.87 (9)
O3 ^{iv} —K—N1 ^v	97.52 (5)	S—O3—K ^{xi}	153.32 (10)
O1 ⁱⁱ —K—N1 ^v	59.72 (5)	S—O3—K ^{viii}	98.31 (9)

O3 ⁱⁱ —K—N1 ^v	101.27 (5)	N2—N1—C4	113.74 (17)
O2 ⁱⁱⁱ —K—N3 ^{vi}	66.84 (5)	N1—N2—N3	174.3 (2)
O2 ⁱ —K—N3 ^{vi}	103.47 (5)	C2—C1—C6	120.18 (18)
O3 ^{iv} —K—N3 ^{vi}	105.97 (5)	C2—C1—S	120.73 (15)
O1 ⁱⁱ —K—N3 ^{vi}	68.90 (5)	C6—C1—S	119.09 (16)
O3 ⁱⁱ —K—N3 ^{vi}	63.54 (5)	C1—C2—C3	119.72 (19)
N1 ^v —K—N3 ^{vi}	116.14 (5)	C1—C2—H2	119.5 (14)
O2 ⁱⁱⁱ —K—O1 ⁱ	139.77 (5)	C3—C2—H2	120.7 (14)
O2 ⁱ —K—O1 ⁱ	46.78 (4)	C4—C3—C2	119.89 (19)
O3 ^{iv} —K—O1 ⁱ	79.32 (5)	C4—C3—H3	119.6 (15)
O1 ⁱⁱ —K—O1 ⁱ	123.12 (5)	C2—C3—H3	120.5 (15)
O3 ⁱⁱ —K—O1 ⁱ	101.68 (4)	C3—C4—C5	120.59 (19)
N1 ^v —K—O1 ⁱ	92.96 (5)	C3—C4—N1	122.77 (19)
N3 ^{vi} —K—O1 ⁱ	148.83 (5)	C5—C4—N1	116.64 (18)
O2 ⁱⁱⁱ —K—N1 ^{vii}	101.73 (5)	C6—C5—C4	119.3 (2)
O2 ⁱ —K—N1 ^{vii}	64.18 (4)	C6—C5—H5	119.9 (16)
O3 ^{iv} —K—N1 ^{vii}	71.73 (5)	C4—C5—H5	120.8 (16)
O1 ⁱⁱ —K—N1 ^{vii}	126.86 (5)	C5—C6—C1	120.4 (2)
O3 ⁱⁱ —K—N1 ^{vii}	89.35 (5)	C5—C6—H6	122.5 (16)
N1 ^v —K—N1 ^{vii}	167.85 (5)	C1—C6—H6	117.0 (16)
N2—N1—C4—C3	19.1 (3)	O1—S—C1—C2	-121.7 (2)
N2—N1—C4—C5	-161.41 (19)	O2—S—C1—C2	-2.6 (2)
C3—C4—C5—C6	0.1 (3)	O1—S—C1—C6	58.7 (2)
N1—C4—C5—C6	-179.5 (2)	O2—S—C1—C6	177.77 (17)
C5—C4—C3—C2	0.3 (3)	O3—S—C1—C2	118.55 (19)
N1—C4—C3—C2	179.8 (2)	O3—S—C1—C6	-61.1 (2)
C1—C2—C3—C4	-0.7 (3)	C4—C5—C6—C1	0.0 (3)
C3—C2—C1—C6	0.8 (3)	C2—C1—C6—C5	-0.5 (3)
C3—C2—C1—S	-178.80 (17)	S—C1—C6—C5	179.14 (18)

Symmetry codes: (i) $x, y+1, z$; (ii) $x-1, y+1, z$; (iii) $-x, y+1/2, -z+1/2$; (iv) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (v) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$; (vi) $-x-1/2, -y+1, z-1/2$; (vii) $-x+1/2, -y+1, z-1/2$; (viii) $x+1, y-1, z$; (ix) $x, y-1, z$; (x) $-x, y-1/2, -z+1/2$; (xi) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$.