— ノ — ト —

1,3-ビスホモキュバノンの酸触媒転位反応 ——クロロおよびトシロキシ置換トリシクロ[5.2.1.0^{4,8}]デカ- 2-エン系の生成——

(1998年10月9日受理)

栗野一志*・荻野敏夫†

1 緒 言

分子内に高いひずみを有するカゴ型化合物は、その環系や置換基の種類・位置の違いにより、結合の開裂や骨格転位反応などが起こることが知られている¹⁾。

先に著者らは、フェニル基を有するビスホモキュバノン(1)のベンゼン溶液に三フッ化ホウ素-ジエチルエーテル(1/1)(BF₃·OEt₂)や過塩素酸銀(AgClO₄)などのルイス酸を作用させ、その反応性について検討した。その結果、通常のビスホモキュバノンで見られるようなジエノンへの逆[2+2]環開裂反応は起こらず、興味ある転位反応によってキューネアン型構造を持つビスシクロプロピル化合物(2)が生成することを見いだした²⁾。

また、ルイス酸に代えて、硫酸を用い酢酸中で反応を試みたところ、先の2は全く得られず、アズレノン誘導体(3)のほかにも2種のアセトキシシクロン体(4a, 5a)が単離された。両者の構造の決定的な違いはカルボニル基の位置であり、主生成物の4aはC5位にカルボニル基を持ち、副生成物の5aはC6位に持つ位置異性体であった³⁾。

本研究では、塩化鉄(III)(FeCl₃)、塩化アンチモン(V)(SbCl₅)や塩化チタン(IV)(TiCl₄)のようなLCl_x型のルイス酸と、あるいは濃塩酸やp-トルエンスルホン酸(TsOH)などのプロトン酸と、ビスホモキュバノン(1)との反応について検討したところ、複雑

な転位反応を経て中間体または試薬から脱離した塩化物イオンやトシラートイオンが付加した2種の転位体が主な生成物として得られることを見いだした。

2 実 験

2.1 試薬および分析装置

溶媒ベンゼンは水素化カルシウムから蒸留して用いた。塩化鉄(III)は真空下60℃で3時間乾燥後使用した。その他の酸は、市販品をそのまま使用した。

赤外吸収スペクトルは、日立260-50型赤外分光光度計を用いて測定した。核磁気共鳴スペクトルは、バリアンGemini-200型(200 MHz, ¹H-NMR; 50 MHz, ¹³C-NMR)および日立R-600型(60 MHz, ¹H-NMR)核磁気共鳴吸収装置を用いて測定した。元素分析は柳本CHN-CORDER MT-5型元素分析装置を用いて測定した。

2.2 1,3-ビスホモキュバノン(1)と酸との反応

2.2.1 ビスホモキュバノン(1)とFeCl₃との反応 1,3-ビスホモキュバノン(1)2.01 g(9.04 mmol)をベンゼン100 mLに溶解し、減圧乾燥したFeCl₃ 1.50 g(9.24 mmol)を加え、30℃で3時間攪拌しながら反応を行った。TLCで原料の消失を確認後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液50 mLを加えて反応を停止した。ベンゼンの大部分を留去した後、残液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液80 mL中に注ぎ、ジクロロメタン150 mLで1回、さらに100 mLで2回抽出した。抽出液を飽和塩化ナトリウム水溶液150 mLで洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、ジクロロメタンを留去して褐色の油を得た。次に、ジクロロメタンを移動相として、シリカゲルを用いてフラッシュカラムクロマトグラフィーを行い、ビスシクロプロピル体2 550 mg(27.3%)、塩素付加物4b 366 mg(15.6%)および塩素付加物5b 230 mg(9.8%)を分離・精製した。

4b: IR(CHCl₃), ν₁₇₃₅(C=O)cm⁻¹, ¹H-NMR(CDCl₃)
δ: 1.86(1H, d, J=12 Hz, CH₂), 2.48(1H, dt, J=12, 4.5 Hz, CH₂), 2.48(2H, d, J=6 Hz, CH₂), 3.04(1H, brt, J=6.5 Hz, CH), 3.16(1H, q, J=5 Hz, CH), 3.18(1H, brd, J=4.5 Hz, CH), 3.20(1H, brd, J=4.5 Hz, CH), 4.00(1H, s, CHCl), 5.72(1H, d, J=4.5 Hz, CH=C), 7.15-7.40(5H, m, Ph). Found: C, 74.48; H, 5.89%.

* 長岡工業高等専門学校, 940-8532 長岡市西片貝町 888

† 新潟大学教育人間科学部, 950-2181 新潟市五十嵐2の町

Calcd for $C_{16}H_{15}OCl$: C, 74.27; H, 5.84%.

5b: IR(CHCl₃), ν 1735(C=O)cm⁻¹. ¹H-NMR(CDCl₃)

δ : 1.97(1H, d, J =11.5 Hz, CH₂), 2.17(1H, d, J =16 Hz, CH₂), 2.51(1H, dt, J =11.5, 4.5 Hz, CH₂), 2.52(1H, dd, J =16, 6 Hz, CH₂), 2.94(1H, br. d, J =8 Hz, CH), 3.05–3.20(3H, m, CH), 4.24(1H, s, CHCl), 5.66(1H, dd, J =3.5, 1.3 Hz, CH=C), 7.20–7.40(5H, m, Ph). Found: C, 74.48; H, 5.89%. Calcd for $C_{16}H_{15}OCl$: C, 74.39; H, 5.86%.

2.2.2 ビスホモキュバノン(1)とSbCl₅との反応: 1,3-ビスホモキュバノン(1)514 mg(2.31 mmol)をベンゼン50 mLに溶解し, SbCl₅ 560 mg(2.34 mmol)を加え, 30 °Cで25分間攪拌しながら反応させた. **2.2.1**と同様の後処理を行い赤褐色の油を得た. シリカゲルカラムクロマトグラフィー(移動相ベンゼン)により, **2.211** mg(41.1%), 塩素付加物 **4b** 170 mg(28.3%)および塩素付加物 **5b** 64 mg(10.6%)を分離・精製した.

2.2.3 ビスホモキュバノン(1)とTiCl₄との反応: 1,3-ビスホモキュバノン(1)462 mg(2.07 mmol)をベンゼン50 mLに溶解し, TiCl₄ 777 mg(4.09 mmol)を加え, 30 °Cで25分間攪拌しながら反応させた. **2.2.1**と同様の後処理を行い赤褐色の油を得た. シリカゲルカラムクロマトグラフィー(移動相ベンゼン)を行った後に, ヘキサン-酢酸エチル(95:5)を用いて低圧液体クロマトグラフィーを行い, 各成分を分離し, **2.22.3** mg(5.0%), 塩素付加物 **4b** 107 mg(19.9%)および塩素付加物 **5b** 97 mg(18.0%)を得た.

2.2.4 ビスホモキュバノン(1)とHClとの反応: 1,3-ビスホモキュバノン(1)210 mg(9.45×10^{-1} mmol)をベンゼン30 mLに溶解し, 濃塩酸を数滴ずつ合計約1.2 mLを加え172時間加熱還流を行った. **2.2.1**と同様の後処理を行って褐色の油を得た. シリカゲルカラムクロマトグラフィー(移動相: ジクロロメタン)を行った後, ヘキサン-酢酸エチル(95:5)を用いて低圧液体クロマトグラフィーを行い各成分を分離した. 原料 **1**を13 mg(6.2%)回収するとともに, 塩素付加物 **4b**を39 mg(18.6%)と塩素付加物 **5b**を37 mg(17.6%)を得た.

2.2.5 ビスホモキュバノン(1)とTsOHとの反応: 1,3-ビスホモキュバノン(1)333 mg(1.49 mmol)をベンゼン100 mLに溶解し, TsOH 491 mg(2.58 mmol)を加えて25分間加熱還流を行った. **2.2.1**と同様の後処理を行い, 褐色の油を得た. シリカゲルカラムクロマトグラフィー(移動相: ベンゼン)により, 付加物 **4c** 178 mg(30.1%)と付加物 **5c** 104 mg(17.6%)を分離・精製した.

4c: IR(CHCl₃), ν 1735(C=O)cm⁻¹. ¹H-NMR(CDCl₃)

δ : 1.79(1H, d, J =12 Hz, CH₂), 2.27(1H, dt, J =12, 4.5 Hz, CH₂), 2.30–2.37(2H, m, CH₂), 2.46(3H, s, CH₃), 2.90–3.00(2H, m, CH), 3.02–3.50(2H, m, CH), 4.42(1H, s, CHOTs), 5.71(1H, d, J =4.7 Hz, CH=C), 7.10–7.30(5H, m, Ph), 7.33(2H, d, J =8.5 Hz, Ts), 7.79(2H, d, J =8.5 Hz, Ts). Found: C, 70.25; H, 5.65%. Calcd for $C_{23}H_{22}O_4S$: C, 70.03; H, 5.62%.

5c: IR(CHCl₃), ν 1735(C=O)cm⁻¹. ¹H-NMR(CDCl₃)

δ : 1.90(1H, d, J =12 Hz, CH₂), 2.11(1H, d, J =16 Hz, CH₂), 2.32(1H, dt, J =12, 5.5 Hz, CH₂), 2.45(1H, dd, J =16, 5.5 Hz, CH₂), 2.46(3H, s, CH₃), 2.72(1H, brd, J =7.5 Hz, CH), 2.90–3.15(3H, m, CH), 4.66(1H, s, CHOTs), 5.66(1H, dd, J =3.4, 1.2 Hz,

CH=C), 7.15–7.30(5H, m, Ph), 7.34(2H, d, J =8.5 Hz, Ts), 7.84(2H, d, J =8.5 Hz, Ts). Found: C, 69.95; H, 5.61%. Calcd for $C_{23}H_{22}O_4S$: C, 70.03; H, 5.62%.

2.2.6 ビスホモキュバノン(1)とTsOHとの反応におけるトシラート(**4c**, **5c**)の生成比: 1,3-ビスホモキュバノン(1)63 mg(2.83×10^{-1} mmol)をベンゼン40 mLに溶解し, TsOH 164 mg(8.62×10^{-1} mmol)を加えて40分間加熱還流を行った. **2.2.1**と同様の後処理を行い, 褐色の油 99 mgを得た. この粗生成物のNMR測定の結果より, C10位TsO基の付け根のメチンプロトン(**4c**: 4.42 ppm, **5c**: 4.66 ppm)の積分強度比から **4c**: **5c**の生成比は70:30であった.

2.3 ビスシクロプロピル体(2)と酸との反応

2.3.1 ビスシクロプロピル体(2)とFeCl₃との反応における塩素付加物(**4b**, **5b**)の生成比: ビスシクロプロピル体(2)105 mg(4.72×10^{-1} mmol)をベンゼン10 mLに溶解し, FeCl₃ 84 mg(5.18×10^{-1} mmol)を加えて30 °Cで3時間攪拌を行った. **2.2.1**と同様の後処理を行い, 褐色の油 75 mgを得た. この粗生成物のガスクロマトグラムのピーク面積比より原料 **2**と塩素付加物(**4b**+**5b**の混合物)の割合は89:11であった. また, NMR測定の結果より, C10位塩素の付け根のメチンプロトン(**4b**: 4.00 ppm, **5b**: 4.24 ppm)の積分強度比から **4b**: **5b**の生成比は20:80であった.

2.3.2 ビスシクロプロピル体(2)とTsOHとの反応におけるトシラート(**4c**, **5c**)の生成比: ビスシクロプロピル体(2)60 mg(2.68×10^{-1} mmol)をベンゼン40 mLに溶解し, TsOH 160 mg(8.41×10^{-1} mmol)を加えて40分間加熱還流を行った. **2.2.1**と同様の後処理を行い, 褐色の油 95 mgを得た. この粗生成物のNMR測定の結果より, **4c**: **5c**の生成比は36:64であった.

2.4 転位体(4, 5)の相互変換

2.4.1 塩素付加物(**4b**)の相互変換: 塩素付加物(**4b**)128 mg(4.96×10^{-1} mmol)をベンゼン12 mLに溶解し, 減圧乾燥したFeCl₃ 80 mg(4.96×10^{-1} mmol)を加え, 30 °Cで3時間攪拌しながら反応を行った. **2.2.1**と同様の後処理を行い, 褐色の油を得た. この粗生成物のNMR測定の結果より, **4b**: **5b**の生成比は68:32であった.

2.4.2 塩素付加物(**5b**)の相互変換: 塩素付加物(**5b**)128 mg(4.96×10^{-1} mmol)をベンゼン12 mLに溶解し, 減圧乾燥したFeCl₃ 80 mg(4.96×10^{-1} mmol)を加え, 30 °Cで3時間攪拌しながら反応を行った. **2.2.1**と同様の後処理を行い, 褐色の油を得た. NMR測定の結果より, **4b**: **5b**の生成比は59:41であった.

2.4.3 トシラート(**4c**)の相互変換: トシラート(**4c**)21 mg(5.32×10^{-2} mmol)をベンゼン10 mLに溶解し, TsOH 20 mg(1.05×10^{-1} mmol)を加えて2時間加熱還流を行った. **2.2.1**と同様の後処理を行い, 褐色の油を得た. この粗生成物のNMR測定結果より, **4c**: **5c**の生成比は69:31であった.

2.4.4 トシラート(**5c**)の相互変換: トシラート(**5c**)38 mg(9.63×10^{-2} mmol)をベンゼン18 mLに溶解し, TsOH 36 mg(1.89×10^{-1} mmol)を加えて2時間加熱還流を行った. **2.2.1**と同様の後処理を行い, 褐色の油を得た. NMR測定の結果より, **4c**: **5c**の生成比は50:50であった.

3 結果および考察

ビスホモキュバノン1の乾燥ベンゼン溶液に、減圧下で乾燥したFeCl₃を等量加え、30℃で攪拌を行った。原料の消失をTLCで確認した後、後処理を行ったところ、主生成物としてビスシクロプロピル体2を収率27.3%で得るとともに、塩素付加した4b, 5bをそれぞれ15.6%, 9.8%収率で得た。また、SbCl₅やTiCl₄を作用させたところ、反応はすみやかに進行し、FeCl₃と同様の生成物2, 4bおよび5bを得た。これら4b, 5bの構造は、実験の部ならびにTable 3に示したNMRスペクトルデータからもわかるように、先に得られたアセトキシ体(4a, 5a)のスペクトルと非常に類似したスペクトルパターンを示すことから、アセトキシ体と同じ炭素骨格を持つ2種の塩素付加物であると帰属した。これらの生成は、反応中間体から分解脱離したCl⁻イオンが求核剤としてカチオン中間体に捕捉されたものと考えられる⁴⁾。一方、濃塩酸を作用させたところ、反応は非常に遅いが、上と同じ4bと5bが単離された。化合物1と酸との反応においては、いずれの場合も4bが5bよりもより多く生成した。

カゴ型化合物は分子内に大きなひずみを有しているために、 α -トルエンスルホン酸などの酸触媒によりシクロブタン環が選択的に開裂して光反応前駆物質のジエン誘導体を与えることが知られている⁵⁾。

そこで1の乾燥ベンゼン溶液に、TsOHを加えて加熱還流を行い、粗反応生成物を分取用TLCを用いて各成分に分離したところ、光反応前駆物質のジエン体、ビスシクロプロピル体(2)、アズレノン体(3)などは得られず、TsOHが付加した2種のトシラート体(4c, 5c)がそれぞれ30.1%, 17.6%の収率で得られた。カゴ型化合物との反応でTsOHが付加した例としては、米光ら⁶⁾や植田ら⁷⁾の二、三の報告しかなく、本実験結果は珍しい反応例の一つであることが見いだされた。

これら2種の転位体がどのような過程を経て生成したのかを調べるために、以下の実験を行った。ビスホモキュバノン1およびビスシクロプロピル体2のそれぞれに、同一条件下でTsOHを作用させ、粗反応生成物のNMR測定を行った。化合

物1, 2のいずれから4c, 5cの両転位生成物が得られ、C10位のTsO基の付け根のメチンプロトン(4.42 ppm(4c)と4.66 ppm(5c))の積分強度比から生成比を算出した。1からは異常転位体4cが70%生成し、2からはもう一方の正常転位体5cが64%生成していた。5cの骨格はその前駆物質2の骨格に似ていることから、5cの生成は三員環へのTsO⁻の協奏的な攻撃により生成したものとも考えられるが、4cもかなりの割合で得られていることから、他の機構も関与しているものと思われる。また、転位体4c, 5cのそれぞれにTsOHを作用させたところ、4cからは4c:5cの比が69:31、もう一方の5cからは4c:5cの比が50:50の生成比を示した。このように、両者とも4c, 5cの混合物を与え、互いに異性化することが見いだされた。これらのことから、FeCl₃との反応においても同様の結果が見られた。以上のことから、ビスホモキュバノン1からビスシクロプロピル体2、塩素付加物(4b, 5b)あるいはトシラート付加物(4c, 5c)の生成は、Scheme 1に示すような複雑な反応機構により進行しているものと考えられる。

すなわち、まず、1のカルボニル酸素に酸Mが付加し、四員環が開裂したAを出発カチオンとしてシクロブチリウム-シクロプロピルカルベニウムイオン転位でBとなり、BF₃などの求核

Table 2 Interconversion between 4 and 5

Substrate	Conditions			Product ratio of 4/5 ^{a)}
	Acid	Temp/°C	Time/h	
4b (X=Cl)	FeCl ₃	30	3	68/32
5b (X=Cl)	FeCl ₃	30	3	59/41
4c (X=OTs)	TsOH	80	2	69/31
5c (X=OTs)	TsOH	80	2	50/50

a) The ratios were determined by NMR.

Table 3 50 MHz ¹³C-NMR spectra of 4 and 5 (ppm)^{a)}

Position	4a X=OAc	4b X=Cl	4c X=OTs	5a X=OAc	5b X=Cl	5c X=OTs
1	47.17	51.23	47.76	44.09	47.95	44.32
2	145.36	146.20	144.95	141.51	142.55	140.27
3	119.01	118.79	119.46	126.81	126.92	127.86
4	53.92	53.89	53.66	41.48	41.76	41.32
5	215.81	215.02	214.80	45.74	45.48	45.38
6	39.89	40.55	39.32	216.94	216.12	215.05
7	44.87	49.18	45.27	57.09	60.88	57.60
8	40.08	40.86	40.15	38.01	38.18	37.93
9	30.69	30.27	30.42	32.51	32.56	32.42
10	87.65	70.71	93.26	82.41	65.25	88.13
Ph	139.65	139.00	138.87	139.92	139.38	139.16
	125.28	125.11	124.94	125.15	125.15	124.89
	128.49	128.59	128.52	128.39	128.54	128.45
	127.73	127.95	127.89	127.32	127.70	127.58
X			21.68			21.66
	21.19		127.89	21.13		128.03
	170.55		129.98	170.28		129.92
			133.57			133.41
			144.19			144.85

a) NMR spectra were measured in CDCl₃ using TMS as an internal standard.

Table 1 Acid-catalyzed rearrangement of Phenyl bishomocubane (1)

Conditions ^{a)}			Yields/% ^{b)}			
Acid	Temp/°C	Time/h	2	3	4	5
BF ₃ OEt ₂ ^{c)}	rt	0.5	42.0	—	—	—
AgClO ₄ ^{c)}	rt	6	26.0 ^{d)}	—	—	—
H ₂ SO ₄ ^{e)}	rt	2.5	—	9.5	22.7 ^{f)}	17.7 ^{f)}
FeCl ₃	30	3	27.3	—	15.6 ^{g)}	9.8 ^{g)}
SbCl ₅	30	0.4	41.1	—	28.3 ^{g)}	10.6 ^{g)}
TiCl ₄	30	0.4	7.5	—	31.1 ^{g)}	11.0 ^{g)}
HCl ^{h)}	80	172	—	—	18.6 ^{g)}	17.6 ^{g)}
TsOH	80	0.4	—	—	30.1 ⁱ⁾	17.6 ⁱ⁾

a) Reactions were carried out in benzene except for e) (H₂SO₄-AcOH).

b) Yields are for the isolated products by chromatography (SiO₂).

c) See Ref. 2. d) Recovery of 1 (55%). e) See Ref. 3.

f) 4a, 5a (X=OAc). g) 4b, 5b (X=Cl).

h) Recovery of 1 (6%). i) 4c, 5c (X=OTs).

Scheme 1

性のないルイス酸の場合には **C** を経て **2** を生成するのに対して、酢酸や塩酸あるいは TsOH などのプロトン酸の場合には酸のアニオン部分 (X^-) が **B** の三員環に求核攻撃して **D** を経て正常な転位体 **5** を生じる。この際、使用したいずれの酸でも **5** とはカルボニル基位置の異なる **4** がより多く生成しており、これは次のような複雑な転位を経て進むと考えられる。すなわち、中間体 **C** がさらにシクロプロピルカルベニウムイオン-シクロブチリウムイオン転位により **E** となり、これからビナコール型転位により **F** に骨格転位し、さらに四員環の開裂によりホモアリルカチオン **G**, **H** を経て試薬のアニオン (X^-) が求核付加して **4** を与えたものと考えられる。このように、**4** の生成は複雑なカチオン転位を繰り返して進行した異常転位反応であると理解される。この生成機構はこのような極限構造式の混成体として考えられる非古典的イオンを経由して進行していると考えられると説明される。

一方、酸として $FeCl_3$, $SbCl_5$ や $TiCl_4$ などの塩素含有ルイス酸 (LCl_n) を用いた場合には、カルボニル酸素と酸 M との O-M 結合は、中間体の段階で $O-LCl_n$ から $O-LCl_{n-1}$ に変化し、その際に脱離した Cl^- イオンがカチオン中間体に捕捉され、最後に水との処理によりクロロケトン体 **4b**, **5b** を与えたものと考えられる。しかしながら、どの段階で Cl^- が脱離するのかについては現在検討中である。

以上のように、塩化鉄(III) ($FeCl_3$)、塩化アンチモン(V) ($SbCl_5$) や塩化チタン(IV) ($TiCl_4$) のような LCl_n 型のルイス酸と、あるいは濃塩酸や *p*-トルエンスルホン酸 (TsOH) などのプロトン酸と、ビスホモキュバノンとの反応における機構は、先に報告した硫酸-酢酸との反応機構を準用することにより説明できるものと考えられる。

- 1) E. Osawa, O. Yonemitsu, "Carbocyclic Cage Compounds: Chemistry and Applications", VCH Publishers, New York (1992); A. P. Marchand, *Chem. Rev.*, **89**, 1011 (1989).
- 2) T. Ogino, K. Awano, K. Fukazawa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1990**, 1735.
- 3) T. Ogino, N. Ohtaki, S. Yamai, F. Wada, K. Awano, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 4793 (1994).
- 4) N. H. Andersen, S. W. Hadley, J. D. Kelly, E. R. Bacon, *J. Org. Chem.*, **50**, 4144 (1985); N. D. Willmore, R. Goodman, H.-H. Lee, R. M. Kennedy, *J. Org. Chem.*, **57**, 1216 (1992); G. Kumaran, G. H. Kulkarni, *J. Org. Chem.*, **62**, 1516 (1997).
- 5) T. Hamada, H. Iijima, T. Yamamoto, N. Numao, K. Hirao, O. Yonemitsu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 696; G. Mehta, A. Srikrishna, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 218.
- 6) K. Hirao, M. Taniguchi, O. Yonemitsu, J. L. Flippen, B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 408 (1979).
- 7) T. Hasegawa, Y. Kuwatani, H. Higuchi, I. Ueda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 3009 (1993).

—Note—

Acid-Catalyzed Rearrangement of 1,3-Bishomocubanone
——Formation of Chloro and Tosyloxy Substituted
Tricyclo[5.2.1.0^{4,8}]dec-2-ene Ring System——

Kazuyuki AWANO* and Toshio OGINO†

*Department of Materials Engineering, Nagaoka College of Technology;
Nishikatahai 888, Nagaoka-shi 940-8532 Japan*

*†Department of Chemistry, Faculty of Education, Niigata University;
Igarashi 2nocho, Niigata-shi 950-2181 Japan*

4-Phenylpentacyclo[5.3.0.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,8}]decan-6-one underwent acid-catalyzed rearrangement to give two isomeric chloro or tosyloxy derivatives having tricyclo[5.2.1.0^{4,8}]dec-2-ene ring system, according to the type of the acid, Lewis acid containing chlorine or TsOH.

~~~~~