

Über Umesterungen an Fettsäureestern der d-Glucose und Cellobiose

3. Mitteilung über Fettsäuremischester der Cellulose

W. VOSS und H. REIMSCHÜSSEL¹⁾

(Eingegangen am 15. Januar 1958)

ZUSAMMENFASSUNG:

Zur Sicherung von Folgerungen bei der Untersuchung von Acetobutyrate der Cellulose war es notwendig, die Frage der Acylwanderung bzw. Umesterung an einfachen Kohlenhydraten als Modellsubstanzen zu prüfen. Unter Verwendung von Acylresten, die durch Halogensubstitution markiert waren, wurden an vollveresterten Acetaten der d-Glucose und Cellobiose die zur Erreichung einer teilweisen Umesterung notwendigen Reaktionsbedingungen ermittelt.

SUMMARY:

To confirm the conclusions resulting from the investigation of acetobutyrate of cellulose, it was necessary to check the question of the acyl-movement and the reesterification with simple carbohydrates as model substances. By using acylrests marked by halogen-substitution the conditions of reaction necessary for the partial esterification were obtained with completely esterified acetates of d-glucose and cellobiose.

In der voranstehenden Arbeit sind Versuche angeführt, durch Umesterung von Triacetaten zu Mischestern der Cellulose zu kommen. Die dort gemachten Erfahrungen gaben Veranlassung, die Umesterung an einfacheren Stoffen, besonders an den in der Cellulose enthaltenen Grundeinheiten, näher zu untersuchen, und zwar mit der Beschränkung auf den Reaktionstyp, der erstmalig von E. FISCHER²⁾ an der Kombination Methylbenzoat-Benzylacetat beschrieben worden ist. Umgesetzt wurden das Triacetat des Glycerins, β -Pentacetyl-d-Glucose und β -Oktacetylcellobiose mit einem Überschuß der durch Chlorsubstitution markierten Ester wie Chloressigsäure-methylester und o-Chlorbenzoesäure-methylester. Ohne Katalysatorzusatz erfolgte auch nach langer Reaktionszeit und erhöhter Temperatur kein erkennbarer Umsatz. Als Katalysator wurden kleine Mengen der freien halogenhaltigen Säure benutzt, stärker wirksam war Perchlorsäure.

¹⁾ Diplomarbeit H. REIMSCHÜSSEL, Universität Halle-Wittenberg 1950.

²⁾ E. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **53** (1920) 1641, s. auch A. GRÜN, Ber. dtsch. chem. Ges. **54** (1921) 290.

Beim *Glycerintriacetat* war es bei Anwendung eines mäßigen Überschusses von Chloressigsäure-methylester in relativ kurzer Reaktionszeit möglich, zwei Acetylgruppen durch Chloracetyl zu verdrängen. In dem isolierten Di-Chloracetyl-Acetyl-Glycerin wird man die Chloracetylgruppen in 1,3-Stellung anzunehmen haben.

Bei der Einwirkung von Chloressigsäure-methylester auf β -Pentacetyl-d-Glucose in Gegenwart freier Chloressigsäure als Katalysator erfolgte eine Umesterung nur am Kohlenstoffatom 1 der Glucose, wobei der eingetretene Chloracetylrest unter WALDENScher Umkehr in der α -Konfiguration angeordnet ist. 1-Stellung und α -Konfiguration ergaben sich aus Überführbarkeit in das bekannte Tetraacetyl- β -d-Glucose-1-bromhydrin, Drehwert und Identität mit einem nach D. H. BRAUNS³⁾ hergestellten Produkt. Wurde Perchlorsäure als Katalysator benutzt, so trat neben dem in 1-Stellung monosubstituierten Produkt noch zusätzlich eine 1,6-Di-Chloracetyl-2,3,4- α -d-Glucose auf. 1,6-Stellung der Chloracetylgruppen ergab sich durch Überführung in eine bekannte 2,3,4-Aceto-1,6-Dibromylglucose⁴⁾ mit Bromwasserstoff und besonders durch die Identität mit einem auf anderem Wege hergestellten Produkt. Dieser bei den entsprechenden Derivaten der o-Chlorbenzoesäure eingehend beschriebene Weg geht über die 1,2,3,4-Tetraacetyl- β -d-Glucose, die nach B. HELFERICH und W. KLEIN⁵⁾ aus Tetraacetyl-6-Triphenyl-methyl- β -d-Glucose hergestellt war.

Bei der Umesterung der β -Pentacetyl-d-Glucose mit dem Methylester der o-Chlorbenzoesäure war wieder der Einfluß des Katalysators zu erkennen. Mit o-Chlorbenzoesäure als Katalysator ergab sich ein in 1-Stellung erfolgter Eintritt des o-Chlorbenzoylrestesters. Wegen der Linksdrehung liegt aber offensichtlich die β -Konfiguration vor, so daß, vermutlich mit der größeren Raumbeanspruchung zusammenhängend, die bei der Reaktion mit Chloressigester erfolgte WALDENSche Umkehr nicht aufgetreten ist. 1-Stellung des eingetretenen Restes wurde durch Überführung in ein bekanntes 1-Bromhydrin und Vergleich mit einem auf anderem Wege hergestellten Produkt gesichert. Mit Perchlorsäure als Katalysator wurden drei verschiedene Reaktionsprodukte isoliert: zwei Mono-chlorbenzoyl-Derivate, die beide den typischen Rest in 1-Stellung haben, aber verschieden konfiguriert sind. Außer dem schon erwähnten Produkt mit β -Konfiguration war mit starker Rechtsdrehung ein α -konfiguriertes Produkt aufgetreten. Beide Produkte haben mit Bromwasser-

³⁾ D. H. BRAUNS, J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 1285.

⁴⁾ E. FISCHER und E. F. ARMSTRONG, Ber. dtsh. chem. Ges. **35** (1902) 833.

⁵⁾ B. HELFERICH und W. KLEIN, Liebigs Ann. Chem. **450** (1926) 219.

stoff das gleiche bekannte 1-Bromhydrin. Dazu kam noch ein 1,6-disubstituiertes Umesterungsprodukt, bei dem die 1,6-Stellung der Chlorbenzoylreste durch eine Synthese auf anderem Wege gesichert war. Die stärkere katalytische Wirkung der Perchlorsäure hat sich also nicht nur in einer teilweisen Disubstitution, sondern auch in der von uns als Anschlußreaktion gedeuteten Isomerisierung eines primär gebildeten β -konfigurierten Mono-Chlorbenzoyl-Derivates in die α -Form gezeigt.

Auch bei den Umesterungsversuchen an der β -Oktacetyl-cellobiose machte sich die stärkere katalytische Wirkung der Perchlorsäure bemerkbar, und zwar in einer Spaltung der glykosidischen Bindung in der Cellobiose. Nur bei den Umesterungsversuchen, in denen die dem angewandten chlosubstituierten Ester entsprechende freie Säure als Katalysator angewandt war, wurden 1-Chloracetyl- bzw. 1-o-Chlorbenzoyl-heptacetyl-cellobiosen erhalten. Beim Umestern mit Chloressigsäuremethylester unter WALDENscher Umkehr in der rechtsdrehenden α -Konfiguration, beim o-Chlorbenzoesäuremethylester in der linksdrehenden β -Form, gaben beide Isomeren mit Bromwasserstoff identische Acetobrom-cellobiosen.

Mit Perchlorsäure als Katalysator waren bei beiden halogenhaltigen Estern keine Derivate der Cellobiose mehr zu erhalten. Es wurden nur 1-Chloracetyl- bzw. 1-Chlorbenzoyl-Derivate und 1,6-Di-chloracetyl- bzw. 1,6-Di-Chlorbenzoyl-Derivate der d-Glucose gefunden, also genau die, welche bei den Umesterungen an der β -Pentacetyl-Glucose schon erhalten waren. Diese Befunde sind nicht einfach zu deuten, denn an die erfolgte Aufspaltung der glykosidischen Brücke in der Cellobiose muß sich noch als Folgereaktion eine Acylwanderung angeschlossen haben. Die Spaltung der glykosidischen Bindung unter Beteiligung der angewandten chlorierten Ester ist nicht so einfach zu formulieren wie etwa bei einer Acetolyse durch Säuren oder bei einer Alkoholyse durch Alkohole. Sicher ist aber, daß neben der Bindung eines Chloracylrestes am C-Atom 1 des Glucosidoteils der Cellobiose das Kohlenstoffatom 4 der zweiten Glucose beteiligt sein muß. In den erhaltenen Produkten, in denen die Umesterung zweimal erfolgt ist, waren die halogenmarkierten Gruppen ausschließlich an die C-Atome 1 und 6 geknüpft. Aus der Menge der isolierten Produkte ist kein sicherer Schluß über ihre Bildungsmöglichkeit zu ziehen. Eine Möglichkeit bestände darin, daß, genau wie bei der Umesterung an β -Pentacetyl-Glucose, die primär gebildete 1-Chloracetyl- bzw. 1-Chlorbenzoyl-2,3,4,6-Tetraacetyl-Glucose anschließend noch am C-Atom 6 unter Bildung der 1,6-Di-Chloracetyl- bzw. 1,6-Di-Chlorbenzoyl-2,3,4-Triacetyl-Glucose umgeestert wird. Die isolierten Produkte wären

also ausschließlich aus der Glucosido-Hälfte der Cellobiose entstanden. Wenn die zweite Hälfte der Cellobiose, an der ja durch die Spaltung der 1,4-glykosidischen Brücke das C-Atom 4 irgendwie freigelegt bzw. umgesetzt (?) sein muß, auch zur Bildung von 1,6-Di-Chloracetyl-Produkten beigetragen hat, muß eine Acylwanderung zwischen C-Atomen 4 und 6 angenommen werden. Derartige Acylwanderungen zwischen den genannten Atomen sind von B. HELFERICH und W. KLEIN⁶⁾ an der 1,2,3,4- β -Tetraacetylglucose beobachtet worden. Ein Nachweis derartiger Acylwanderungen wurde für den vorliegenden Fall durch die Ergebnisse der Spaltung von Cellulose-triacetat mit o-Chlorbenzoesäure-anhydrid erbracht. Durch Umsatz des Triacetats mit o-Chlorbenzoesäure-anhydrid und Schwefelsäure als Katalysator wurde als einziges Reaktionsprodukt die erwähnte 1,6-Di-Chlorbenzoyl-2,3,4-Triacetyl- β -d-Glucose isoliert. Die Bildung dieses in seiner Stabilität offenbar begünstigten Produkts kann aber nur durch eine Acylwanderung zwischen den C-Atomen 4 und 6 der Glucosebruchstücke der Celluloseacetolyse zustande kommen.

Bei diesen Ableitungen ist natürlich von größter Bedeutung, daß die Struktur der 1,6-Di-Chlorbenzoyl-2,3,4-Triacetyl- β -Glucose, besonders die 1,6-Stellung der Chloracetylreste, einwandfrei gesichert ist. Das Produkt wurde daher auf anderem Wege hergestellt, bei dem durch Anwendung geeigneter Reaktionsbedingungen Zweifel über die Stellung der Substituenten nicht entstehen können. Ausgehend von der durch B. HELFERICH und W. KLEIN⁵⁾ beschriebenen Tetraacetyl-6-Triphenylmethyl- β -d-Glucose wurde die 1,2,3,4-Tetraacetyl- β -d-Glucose hergestellt und in die 6-Chlorbenzoyl-1,2,3,4-Tetraacetyl- β -d-Glucose überführt. Aus dieser Verbindung wurde in der üblichen Weise das 1-Bromhydrin gewonnen, das beim Umsatz mit dem Silbersalz der o-Chlorbenzoesäure eine 1,6-Di-Chlorbenzoyl-2,3,4-Triacetyl- β -d-Glucose ergab, die mit dem anderen bei den Umesterungsversuchen erhaltenen Produkt identisch war.

Experimenteller Teil

Di-Chloracetyl-acetyl-Glycerin

250 g Glycerin-triacetat, 500 g Chloressigsäure-methylester, 7,5 g Perchlorsäure (70%ig) wurden 3 Stdn. bei 130°C unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdünnen mit Chloroform wurde mit Bicarbonatlösung entsäuert und nach Trocknen mit Calciumchlorid im Vakuum fraktioniert. Nach unveränderten Ausgangsmaterialien wurde bei wiederholter Destillation 36,5 g = 11% d. Th. mit Sdp._{0,8} 178–182°C ein Ester mit zwei Chloracetylresten erhalten. $n_D^{20} = 1,4714$.

$C_9H_{12}O_6Cl_2$ Ber. C 37,96 H 4,18 Cl 24,70

Gef. C 37,89 H 3,91 Cl 24,56

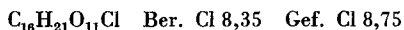
Produkte mit niedrigerem Halogengehalt finden sich im Vorlauf.

⁶⁾ B. HELFERICH und W. KLEIN, Liebigs Ann. Chem. 455 (1927) 173

Umsatz von β -Pentacetyl-d-Glucose mit Chloressigsäure-methylester

a) In Gegenwart von Chloressigsäure

5 g β -Pentacetyl-d-Glucose wurden mit 50 g Chloressigsäure-methylester und 0,5 g Chloressigsäure 2 Stdn. auf 100°C erhitzt und nach Verdünnen mit Chloroform mit Bicarbonatlösung entsäuert. Der aus der Chloroformlösung nach Abdestillieren hinterbliebene Sirup kristallisierte nach Anreiben mit Chloroform-Petroläther: 2,2 g = 41% d. Th. Nach mehrfachem Umkristallisieren Schmp. 129–129,5°C. $[\alpha]_D^{25} = +100,28^\circ$ in Tetra-chloräthan.



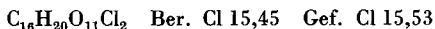
Identisch mit 1-Monochloracetyl-2,3,4,6-Tetraacetyl- α -d-Glucose, die nach D. H. BRAUNS³) aus β -Pentacetyl-d-Glucose durch Verschmelzen mit überschüssiger Monochloressigsäure dargestellt war.

Mit 5fach r Menge Bromwasserstoff-Eisessig bei Zimmertemperatur 2 Stdn. stehen gelassen, Aufnahme in Chloroform, Entsäuern und Kristallisation aus Chloroform unter Zusatz von Petroläther. Erhalten Tetraacetyl- β -d-Glucose-1-Bromhydrin Schmp. 87–88°C. Mischprobe mit Produkt aus Pentacetyl- β -d-Glucose: 88°C.

b) In Gegenwart von Perchlorsäure

10 g β -Pentacetyl-d-Glucose, 100 g Chloressigsäure-methylester, 0,2 ccm Perchlorsäure (70%ig) wurden 5 Stdn. auf 120°C erhitzt, nach Abkühlen mit Äther verdünnt und wie oben behandelt. Sirup mit Chloroform und Petroläther fraktioniert. Isoliert neben einer Mischfraktion:

1. 1-Chloracetyl-2,3,4,6-Tetraacetyl-d-Glucose Schmp. 129°C, identisch mit dem unter a) beschriebenen Produkt.
2. 1,6-Di-Chloracetyl-2,3,4-Triacetyl- α -d-Glucose Schmp. 98–99°C. $[\alpha]_D^{24} = +96,3^\circ$ in Tetrachloräthan.



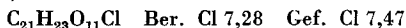
Identisch mit einem Produkt, das durch Einwirkung von Chloressigsäureanhydrid auf 1,2,3,4-Tetraacetyl- β -d-Glucose in Gegenwart von Zinkchlorid erhalten war. Die Tetraacetyl- β -d-Glucose war nach B. HELFERICH und W. KLEIN⁵) über Tetraacetyl-6-Triphenylmethyl- β -d-Glucose dargestellt.

Zur Überführung in Aceto-1,6-Dibromglucose wurde 1 g in 2 ccm flüssigen Bromwasserstoffs bei Zimmertemperatur im Einschmelzrohr 8 Tage stehen gelassen. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Essigester und Chloroform-Petroläther Schmp. 172–173°C. Mit einem gleichzeitig aus Pentacetyl- β -d-Glucose hergestellten Produkt keine Depression.

Umsatz von β -Pentacetyl-d-Glucose mit o-Chlorbenzoesäure-methylester

a) In Gegenwart von o-Chlorbenzoesäure

Entsprechend dem Umsatz mit Chloressigsäuremethylester. Glänzende Nadeln. Schmp. 117,5–118°C. $[\alpha]_D^{20} = -9,98^\circ$ in Tetrachloräthan.

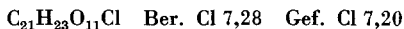


Erhaltene 1-Chlorbenzoyl-2,3,4,6-Tetraacetyl- β -d-Glucose war identisch mit einem Produkt, das durch 2stündiges Verschmelzen bei 140–145°C von Pentacetyl- β -d-Glucose in 5facher Menge reiner o-Chlorbenzoesäure erhalten war. Beide Produkte ergaben nach Umsatz mit Bromwasserstoff-Eisessig nach Schmp. und Mischprobe Tetraacetyl- β -d-Glucose-1-Bromhydrin vom Schmp. 87–88°C.

b) In Gegenwart von *Perchlorsäure*

Aus 10 g Pentacetyl-d-Glucose entsprechend dem Umsatz mit Chloressigsäure-methylester. Fraktionierung des in Chloroform aufgenommenen Sirups mit Petroläther ergab drei Reinfractionen nach Umkristallisieren aus Äthanol:

- 1,1 g 1-Chlorbenzoyl-2,3,4,6-Tetraacetyl- β -d-Glucose. Schmp. 117,5°C, $[\alpha]_D^{25} = -9,73^\circ$. Identisch mit dem unter a) beschriebenen Produkt.
- 2,0,7 g 1-Chlorbenzoyl-2,3,4,6-Tetraacetyl- α -d-Glucose. Schmp. 107°C, $[\alpha]_D^{24} = +110,48^\circ$ in Tetrachloräthan.

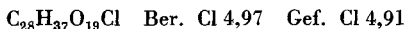


Beide Fractionen wurden durch Bromwasserstoff-Eisessig in identisches Pentacetyl- β -d-Glucose-1-Bromhydrin Schmp. 87–88°C überführt.

- 3,1,1 g 1,6-Di-[Chlorbenzoyl]-2,3,4-Triacetyl- β -d-Glucose Schmp. 120–121°C, $[\alpha]_D^{24} = +5,85^\circ$ in Tetrachloräthan. Identisch mit dem bei der Spaltung von Cellulose-triacetat erhaltenen Produkt.

*Umsatz von β -Oktacetyl-cellobiose mit Chloressigsäure-methylester*a) In Gegenwart von *Chloressigsäure*

5 g β -Oktacetylcellobiose wurden mit 50 g Chloressigsäure-methylester und 0,5 g Chloressigsäure 2 Stdn. auf 120°C erhitzt und wie beim Umsatz von Pentacetylglucose aufgearbeitet. Erhalten 2,1 g 1-Chloracetyl-heptacetyl- α -Cellobiose. Schmp. 217,5–218°C. $[\alpha]_D^{24} = +45,19^\circ$ in Tetrachloräthan.



Mit Bromwasserstoff-Eisessig Acetobromcellobiose Schmp. 171°C, mit Produkt aus Oktacetyl-cellobiose keine Depression.

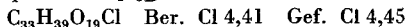
b) In Gegenwart von *Perchlorsäure*

Wie beim Umsatz von Pentacetylglucose. Erhalten neben einer Mischfraction: Schmp. 121–122°C und einem Gehalt an 9,71% Cl:

- 1,0,2 g 1-Chloracetyl-2,3,4,6-Tetraacetyl- α -d-Glucose Schmp. 129°C. $[\alpha]_D^{25} = +99,83^\circ$ in Tetrachloräthan.
- 2,0,8 g 1,6-Di-Chloracetyl-2,3,4-Triacetyl- α -d-Glucose Schmp. 99°C. $[\alpha]_D^{25} = +94,36^\circ$ in Tetrachloräthan.

*Umsatz von β -Oktacetyl-cellobiose mit o-Chlorbenzoesäure-methylester*a) In Gegenwart von *o-Chlorbenzoesäure*

Analog dem Umsatz von Pentacetyl-Glucose. Erhalten 2,2 g 1-Chlorbenzoyl-heptacetyl- β -cellobiose. Schmp. 199°C. $[\alpha]_D^{21} = -18,57^\circ$ in Tetrachloräthan.



Mit Bromwasserstoff-Eisessig Acetobrom-cellobiose Schmp. 171°C.

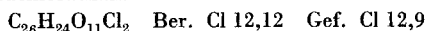
b) In Gegenwart von *Perchlorsäure*

Aus 5 g Oktacetylcellobiose analog Pentacetyl-Glucose. Erhalten zwei Reinfractionen.

- 1,0,2 g 1-Chlorbenzoyl-2,3,4,6-tetraacetyl- α -d-Glucose Schmp. 106,5°C. $[\alpha]_D^{23} = +110,0^\circ$ in Tetrachloräthan. Mit rechtsdrehendem Chlorbenzoylprodukt aus Pentacetyl-Glucose keine Schmelzpunktdpression.
- 2,1,1 g 1,6-Di-Chlorbenzoyl-2,3,4-Triacetyl- β -d-Glucose Schmp. 119–120°C. $[\alpha]_D^{21,5} = +5,97^\circ$. Nach Mischschmelzpunkt identisch mit Di-Chlorbenzoylprodukt aus Pentacetyl-Glucose.

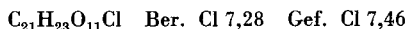
Spaltung von Cellulose-triacetat mit o-Chlorbenzoesäure-anhydrid

5 g technisches faseriges Cellulose-triacetat aus Linters mit einem Gehalt an 62,4% abspaltbarer Essigsäure wurden in ein auf 96°C erwärmtes Gemisch von 80 g o-Chlorbenzoesäure-anhydrid und 0,5 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und nach 5 Stdn. und erfolgter Abkühlung in Äther aufgenommen. Ätherische Lösung mit Wasser und Bicarbonat entsäuert und Rückstand mit Chloroform aufgenommen. Reste des Säureanhydrids waren durch Zusatz von Petroläther zu entfernen. Durch fraktionierte Fällung mit viel Petroläther und nach mehrfachem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol wurden 0,9 g 1,6-Di-Chlorbenzoyl-2,3,4-Triacetyl-β-d-Glucose erhalten. Schmp. 119–120°C. $[\alpha]_D^{23} = +4,24^\circ$ in Tetrachloräthan.



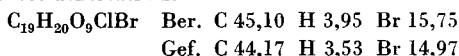
6-Chlorbenzoyl-1,2,3,4-Tetraacetyl-β-d-Glucose

Zu 10 g 1,2,3,4-Tetraacetyl-β-d-Glucose, die nach B. HELFERICH und W. KLEIN⁵⁾ über Tetraacetyl-6-Triphenylmethyl-β-d-Glucose hergestellt war, wurden in 40 ccm trockenen Pyridins bei 0°C 6,5 g o-Chlorbenzoylchlorid zugetropft. Nach 20 Stdn. in Eiswasser gegossen und die kristalline Fällung aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 154°C. $[\alpha]_D^{20} = +18,32^\circ$.



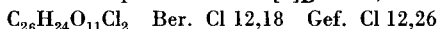
6-Chlorbenzoyl-2,3,4-α-d-Glucose-1-bromhydrin

10 g 6-Chlorbenzoyl-1,2,3,4-Tetraacetyl-β-d-Glucose in doppelter Menge Bromwasserstoff-Eisessig 2 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen, mit Chloroform verdünnt und mit Eiswasser ausgewaschen. Der aus Chloroform hinterbliebene Sirup aus Lignoïn umkristallisiert. Anfangs erhaltene Nadeln vom Schmp. 46–47°C waren instabil und wandelten sich nach mehreren Tagen in polymorphe Form vom Schmp. 71–72°C um. Nach längerer Zeit, besonders an der Luft, Zersetzung unter Abspaltung von Bromwasserstoff. $[\alpha]_D^{20,5} = +156,69^\circ$ in Tetrachloräthan:



1,6-Di-Chlorbenzoyl-2,3,4-Triacetyl-β-d-Glucose

a) 3 g 6-Chlorbenzoyl-2,3,4-α-d-Glucose-1-bromhydrin in 30 ccm sorgfältig getrockneten Benzols mit 3 g Silbersalz der o-Chlorbenzoesäure bei 100°C umgesetzt. Nach Abtrennen des Bromsilbers zum Sirup konzentriert und mit Petroläther angerieben. Kristalle aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 120–121°C. $[\alpha]_D^{22} = +5,43^\circ$ in Tetrachloräthan.



b) Durch Verschmelzen von 6-Chlorbenzoyl-1,2,3,4-Tetraacetyl-β-d-Glucose in 5 facher Menge o-Chlorbenzoesäure wie bei Darstellung des 1-Chlorbenzoylderivates. Schmp. 120,5°C. $[\alpha]_D^{21} = +5,19^\circ$ in Tetrachloräthan.

