

h) Der Rest des Sauerstoffs konnte z. Tl. in Säuren gebunden sein. Zur Feststellung der COOH-Gruppen wurde zu einem aliquoten Teil des Kondensats Jodid-Jodat im Überschuß gegeben und das freie Jod mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurücktitriert. 50 ccn Kondensat verbrauchten 1.104 n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspr. 4.968 mg COOH. Das gesamte Kondensat enthielt 25.3368 mg COOH-Gruppen, in denen 18 mg Sauerstoff gebunden sind. $4718 + 18 = 4736$ mg Sauerstoff erfaßt, 4800 mg Sauerstoff eingesetzt. Es bleibt ein Rest von 6 mg Sauerstoff (1.3 %), der nicht erfaßt wurde.

i) Beim Abdestillieren des Wassers im Vak. blieb ein Rückstand von etwa 0.5 cm, in dem wahrscheinlich Glykol enthalten war.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die vorliegende Arbeit durch Geldmittel förderte, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

151. Alfons Schöberl: Über das Dibenzoylcystin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 19. Juli 1943.)

Gelegentlich einer in der folgenden Mitteilung¹⁾ beschriebenen Aufgabe ergab sich die Notwendigkeit, Cystin von der in Wasser ebenfalls schwer löslichen Aminosäure Lanthionin quantitativ abzutrennen. Die Schwierigkeit hierbei lag in den einander sehr ähnlichen Löslichkeitseigenschaften dieser Verbindungen. Ferner war es erwünscht, zur Frage der Identifizierung und quantitativen Abscheidung von Cystin in Sonderheit aus Aminosäuregemischen einen Beitrag zu leisten.

In der Dissertation von Th. Hornung²⁾ war beim Studium der Einwirkung von Natronlauge auf Cystinderivate über das Natriumsalz von Dibenzoylcystin eine seinerzeit nicht weiter verfolgte Beobachtung angegeben worden. In der vorliegenden Arbeit werden nunmehr über die Darstellung und Eigenschaften von *N. N'*-Dibenzoyl-*l*-cystin und seiner Natrium- und Kaliumsalze einige ergänzende Bemerkungen gemacht.

Wie bei anderen Aminosäuren wurde auch beim Cystin die Überführung in ein Dibenzoylderivat, das schon lange bekannte Dibenzoylcystin, zur Identifizierung mehrfach herangezogen. Bei der Auflösung des als freie Säure in Wasser schwer löslichen *N. N'*-Dibenzoyl-cystins als Natriumsalz machten wir die für ein Aminosäurederivat auffällige Feststellung, daß dieses Natriumsalz durch eine bemerkenswerte Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist.

Wie nachträglich gefunden wurde, haben vor 55 Jahren bereits Goldmann und Baumann³⁾ diese Eigenschaft des Natriumsalzes angegeben und präparativ ausgewertet. Dieser Befund scheint aber in der Folgezeit in Vergessenheit geraten zu sein. Denn er findet sich z. B. in den Mitteilungen von Neuberger und Mayer⁴⁾, von Curtius und Kyriacou⁵⁾ und von Barritt⁶⁾, die ausführliche Vorschriften über die Darstellung von Dibenzoylcystin enthalten, nicht mehr erwähnt. Nur Podor wies in einem Übersichtsreferat⁷⁾ auf die alten Befunde der Baumannschen Schule hin. Jedoch enthalten auch die knappen Ausführungen von Baumann und Mitarbeitern keine Angaben über

¹⁾ B. 76, 970 [1943].

²⁾ Universität Würzburg 1938.

³⁾ Ztschr. physiol. Chem. 12, 245 [1888]; vergl. Udránszky u. Baumann, Ztschr. physiol. Chem. 13, 562 [1889]; Brenzinger, Ztschr. physiol. Chem. 16, 552 [1892].

⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. 44, 472 [1905].

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. 95, 360 [1917].

⁶⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 1927, 338 T.

⁷⁾ Abderhalden, Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, Berlin 1923, Abteil. I, Tl. 7, S. 173.

Isolierung, Zusammensetzung und weitere Eigenschaften des schwer löslichen Natriumsalzes.

Die quantitativ durchführbare Benzoylierung von *l*-Cystin wird vorteilhaft in schwach natronalkalischer Lösung vorgenommen. Den Schmelzpunkt von *N.N'*-Dibenzoyl-cystin, das gut aus Äthanol umgelöst werden kann, aber aus Eisessig oder verdünntem Alkohol als Gallerte anfällt, fanden wir bei 188—189°, während die Literatur 180—181° angibt. Die optische Reinheit unserer Präparate wurde noch nicht geprüft.

Schon bei der Darstellung von Dibenzoylcystin kann man die Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes für dessen Abtrennung von Benzoesäure bequem benutzen. Versetzt man nämlich die Reaktionslösung nach beendigter Operation mit überschüssiger Natronlauge, so krystallisiert das Natriumsalz der Dibenzoylverbindung sofort in wunderschönen, glänzenden Blättchen aus. Dieses Salz scheint in Wasser bei Gegenwart einer entsprechenden Menge an Natriumhydroxyd praktisch unlöslich zu sein, und man kann den „Aussalzeffekt“ gut beobachten, wenn man eine neutrale Lösung des Natriumsalzes in Wasser mit Natronlauge versetzt. Das Salz ist auch in kaltem Wasser verhältnismäßig schwer, in heißem Wasser dagegen leichter löslich und kann daher gut ohne Verluste aus Wasser umgelöst werden.

Das Kaliumsalz zeigt diese charakteristische Schwerlöslichkeit bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd nicht in so ausgeprägtem Maße und mußte daher aus einer neutralen Lösung durch Eindunstung dargestellt werden. Jedoch läßt sich auch das Kaliumsalz aus wenig Wasser umkrystallisieren. Es erscheint möglich, das Kaliumsalz von Dibenzoylcystin als analytisches Reagens auf Na-Ionen zu verwenden, da bei entsprechender Konzentration aus einer wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes bei Gegenwart von Na-Ionen Krystallisation des Natriumsalzes erfolgt. Die analytische Brauchbarkeit des Reagenses muß aber erst noch genauer untersucht werden.

Über die krystallographischen Eigenschaften des Natriumsalzes von *N.N'*-Dibenzoyl-*l*-cystin verdanke ich Hrn. Prof. Valetton vom hiesigen Mineralogisch-Geologischen Institut der Universität die folgenden Angaben: „Die Krystalle bilden schuppige langgestreckte dünne Plättchen von rechteckiger Begrenzung. Sie zeigen häufig etliche Spaltrisse parallel zur Längsrichtung; manchmal sind auch deutliche Spaltrisse senkrecht zur Längsrichtung vorhanden. Die Krystalle sind zweiachsig doppelbrechend und zeigen gerade Auslöschung. Von den beiden Hauptschwingungsrichtungen in der Plättchenebene hat die Längsrichtung den kleineren Brechungsindex. Die Ebene der optischen Achsen steht senkrecht zur Längsrichtung. Die Normale der Plättchenebene ist entweder zweite Mittellinie oder erste Mittellinie bei sehr großem Achsenwinkel. Nach Habitus und optischem Verhalten gehören die Krystalle wahrscheinlich zum rhombischen System. Natrium- und Kaliumsalz besitzen — soweit bisher festgestellt werden konnte — fast genau gleiche krystallographische und optische Eigenschaften.“

Das Natriumsalz von Dibenzoylcystin, das aus wäßriger Lösung mit Alkohol ausfällbar ist, krystallisiert mit viel Krystallwasser. Nach den bisher vorliegenden Bestimmungen scheint es 10 Mol. zu enthalten. Beim Kaliumsalz sprechen 2 Analysen für die Anwesenheit von nur 8 Mol. Krystallwasser. Brenzinger⁸⁾ beschrieb ein Bariumsalz von Dibenzoylcystin mit 5 Mol. Krystallwasser.

⁸⁾ Ztschr. physiol. Chem. 16, 552 [1892].

Wie Cystin kann auch *N. N'*-Dibenzoyl-*l*-cystin infolge der Aufspaltbarkeit seiner SS-Bindung mit Natriumsulfit quantitativ durch Verwertung der Farbreaktion mit 9(18)-Wolframsäure-phosphorsäure bestimmt werden. Bei der Übertragung der am Cystin ausgearbeiteten Methode⁹⁾ zeigte sich wiederum die Notwendigkeit der Anwesenheit einer genügend hohen Sulfitkonzentration, da nur bei einer quantitativen Aufspaltung sämtlicher SS-Gruppen, wobei auf eine SS-Bindung eine SH-Gruppe gebildet wird, reproduzierbare und sichere Ergebnisse zu erwarten sind¹⁰⁾. Schon in einer früheren Arbeit¹¹⁾ war auf charakteristische Unterschiede in der Geschwindigkeit der Aufspaltung der SS-Bindung durch Natriumsulfit bei verschiedenen Disulfiden hingewiesen worden, und die Messungen am Dibenzoylcystin zeigen, daß auch in diesem Beispiel die SS-Bindung schwieriger als im unsubstituierten Cystin aufgebrochen wird.

Zur Orientierung über diese Verhältnisse wurde in einer Meßreihe der Einfluß der Sulfitkonzentration auf die Thiolausbeute aus dem Disulfid festgelegt. Dabei zeigte sich, daß die für die Cystinbestimmung gewählte Sulfitkonzentration beim Dibenzoylcystin nur bis zu einer Konzentration von etwa 1.6×10^{-4} -mol. ausreicht, während für höhere Substratkonzentrationen mindestens eine Verdoppelung der Sulfitkonzentration notwendig und daher für die Messungen des vorliegenden Disulfides allgemein anzuraten ist.

Bei den Bestimmungen wurde die blaue Farbreaktion, die bei der Reduktion von Phosphorwolframsäure durch Dibenzoylcystin eintritt, photometrisch ausgewertet. Der Einsatz hoher Sulfitmengen zur Beantwortung der oben erläuterten Fragestellung läßt es wünschenswert erscheinen, auch hier nochmals die für die Meßtechnik wichtige Frage des Ausmaßes der Reduktion der Heteropolysäure durch Natriumsulfit allein zu diskutieren. Bei den benutzten hohen Sulfitkonzentrationen wird die Phosphorwolframsäure bei p_{H} 5.2 auch ohne Substrat bereits verhältnismäßig stark reduziert, und man könnte meinen, daß diese Farbwerte als Blindwerte bei den Messungen in Abzug zu bringen seien. Dies ist aber nicht statthaft, da es sich zeigte, daß bis zu einer Konzentration von 4×10^{-6} -mol. herab durch die Anwesenheit von Dibenzoylcystin bzw. -cystein die Sulfitreduktion der Heteropolysäure praktisch völlig unterbunden wird. Nur unterhalb einer Substratkonzentration von 4×10^{-6} -mol. macht sich bei den kleinen Extinktionskoeffizienten diese Sulfitreduktion bemerkbar, so daß mit zunehmender Sulfitkonzentration die Extinktionskoeffizienten ansteigen. Es wurden damit an einem weiteren Beispiel die schon in einer früheren Arbeit ausführlich erörterten⁹⁾ Befunde bestätigt. Wie seinerzeit beim Cystin ausdrücklich angegeben, ist es also auch beim Dibenzoylcystin nicht notwendig, die Sulfitreduktion der Phosphorwolframsäure zu berücksichtigen. Wir möchten auf diese Folgerung aus unserer Überprüfung der vorliegenden Bestimmungsmethode für Cystin und Cystinderivate hier nochmals hinweisen, da Elöd, Nowotny und Zahn¹²⁾, die zur Ermittlung von Cystin in Wollhydrolysaten unser Arbeitsverfahren übernahmen, die Sulfitblindwerte bei ihren Messungen in Abzug brachten.

Der I. G. Farbenindustrie A.-G. in Frankfurt a. M. bin ich für die Bereitstellung von Mitteln für die vorliegende Untersuchung aus der „Carl Bosch-Stiftung“ zu großem Dank verpflichtet.

⁹⁾ Schöberl u. Rambacher, *Biochem. Ztschr.* **295**, 377 [1938].

¹⁰⁾ Diese Messungen sind von meinem Mitarbeiter Dr. P. Rambacher, der seit Beginn des Krieges an der Front steht, während eines kurzen Urlaubs im April 1943 durchgeführt worden.

¹¹⁾ Schöberl u. Ludwig, *B.* **70**, 1422 [1937].

¹²⁾ Melliland *Textilber.* **23**, 58 [1942].

Beschreibung der Versuche.

1) Darstellung von *N. N'*-Dibenzoyl-*l*-cystin: Von einer größeren Zahl durchgeführter Ansätze wird hier die Verarbeitung einer größeren Cystinmenge beschrieben.

In einer 2-*l*-Rollflasche schlämmte man 10 g *l*-Cystin¹³⁾ in 1000 ccm Wasser auf und löste durch Zugabe von 250 ccm 2-*n.* NaOH. Im Verlauf von 2½ Stdn. ließ man nunmehr ohne äußere Kühlung anteilweise insgesamt 100 g (etwa 80 ccm) Benzoylchlorid unter kräftigem Durchschütteln bei stets alkal. Reaktion zutropfen. Es wurden im Verlauf der Benzoylierung noch 2-mal 200 ccm 2-*n.* NaOH zugegeben. Man beobachtete nur eine schwache Temperaturerhöhung und, falls ohne Unterbrechung gearbeitet wurde, keine Niederschlagsbildung. Durch Ansäuern mit 5-*n.* HCl entstand eine dicke, weiße Fällung, die über Nacht im Eisschrank verblieb. Die Fällung wurde abgesaugt, mit etwa 1 *l* Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Entfernung der Benzoesäure wurde mehrfach mit insgesamt 1½ *l* Benzol heiß ausgezogen und schließlich noch 20 Stdn. im Apparat mit Benzol extrahiert. Rohausb. 16.6 g, nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Äthanol (etwa 50 ccm) 12.1 g reines Dibenzoylcystin in seidigen Nadeln. Kleinere Ansätze mit 100 mg oder 1 g *l*-Cystin lieferten ebenfalls eine praktisch quantitative Ausbeute. — Zur Analyse mußte ein 5-mal sorgfältig umgelöstes Präparat benutzt werden¹⁴⁾. Getrocknet wurde im Hochvakuum bei 65° über P₂O₅. Der Schmelzpunkt lag bei 188—189° (Zersetzung, geeichtes Thermometer).

C₂₀H₂₀O₆N₂S₂ (448.5). Ber. C 53.56, H 4.50, N 6.25, S 14.30,
Gef. „ 53.38, 53.36, „ 4.73, 4.75, „ 6.14, „ 14.01, 14.04¹⁵⁾.

2) Darstellung des Natriumsalzes von *N. N'*-Dibenzoyl-*l*-cystin: a) 1.0 g *l*-Cystin wurde nach der oben angegebenen Vorschrift benzoyliert. Die noch schwach alkalische Reaktionslösung (etwa 190 ccm), aus der sich nach 2-stdg. Stehenlassen bereits etwas Na-Salz ausgeschieden hatte, versetzte man mit 40 ccm 5-*n.* NaOH. Dadurch wurde sofort die Hauptmenge der Dibenzoylverbindung als Na-Salz (glänzende Blättchen) ausgefällt. Nach längerem Stehenlassen im Eisschrank saugte man auf einem Glasfilter ab und wusch mit ein paar Tropfen 2-*n.* NaOH und dann mit Äthanol nach. Ausb. an trockenem Salz 1.7 g. Die noch zusätzlich in üblicher Weise aufgearbeitete Mutterlauge enthielt nur noch rd. 100 mg Dibenzoylcystin.

b) 1.0 g Dibenzoylcystin suspendierte man in 5 ccm Wasser und versetzte bei schwachem Erwärmen mit 2.1 ccm 2-*n.* NaOH¹⁶⁾. Die Verbindung ging dabei langsam in Lösung. Diese Lösung, die neutral reagierte, wurde heiß filtriert und rasch abgekühlt. Es erfolgte sofort dicke Krystallisation des Na-Salzes in den charakteristischen Blättchen. Man setzte noch 2.1 ccm 2-*n.* NaOH zur Vervollständigung der Fällung zu und ließ einige Stdn. bei 0° stehen. Dann wurde abgesaugt, mit wenig Wasser vorsichtig gewaschen

¹³⁾ Für die Überlassung einer größeren Cystinmenge danke ich auch hier der Fa. E. Merck in Darmstadt bestens.

¹⁴⁾ Bei weniger oft umkrystallisierten Präparaten pflegten die N-Werte stets zu niedrig zu sein.

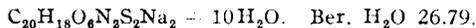
¹⁵⁾ S-Bestimmungen durch Verbrennung im Quarzrohr und konduktometrische Titration nach der früher beschriebenen Methode (Schöberl u. Mitarbeiter, *Angew. Chem.* 50, 334 [1937]).

¹⁶⁾ Zur Salzbildung sind 2.23 ccm 2-*n.* NaOH notwendig. Man muß bei dieser Konzentration in der Wärme arbeiten, weil in der Kälte das Salz bereits auskrystallisiert.

und durch Durchsaugen von Luft getrocknet. Ausb. 1.1 g. Aus der Mutterlauge konnten durch weiteren NaOH-Zusatz noch 100 mg des Na-Salzes gewonnen werden. — Zur weiteren Reinigung durch Umkrystallisation löste man 500 mg des Na-Salzes aus etwa 1.2 ccm Wasser um. Die Verluste hierdurch waren unbedeutend. Die Blättchen des Na-Salzes sind ziemlich dünn und leicht zerbrechlich. Analytische Bestimmungen wurden an einem 3-mal umkrystallisierten Salz durchgeführt.

Die Krystallwasserbestimmungen an verschiedenen Präparaten finden sich in der nachfolgenden Tafel zusammengestellt.

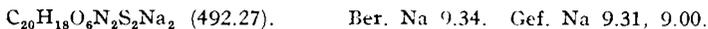
Bei den ersten 5 Analysen wurde im Hochvak. in der Trockenpistole bei 65° über P₂O₅ 7 Stdn. getrocknet, bei der letzten Analyse blieb das Salz im Vakuumexsiccator über konz. H₂SO₄ bis zur Gewichtskonstanz stehen.



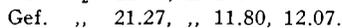
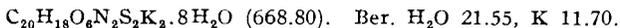
Das Salz kann an der Luft Feuchtigkeit abgeben, das getrocknete Salz zieht an der Luft rasch Wasser an

Einwaage in mg	Gewichtsverlust in mg	% H ₂ O
111.9	28.1	25.11
140.5	35.6	25.34
176.4	48.8	27.66
136.9	37.7	27.54
148.8	40.8	27.42
149.2	39.1	26.20

Na-Bestimmungen: 70.6, 75.2 mg (trocknes Salz): 20.3, 20.9 mg Na₂SO₄¹⁷⁾. — 15.430, 20.779 mg (krystallwasserhaltiges Salz): 3.340, 4.870 mg Na₂SO₄.



Zur Darstellung des K-Salzes schlämmte man 450 mg Dibenzoylcystin in wenig Wasser auf und fügte tropfenweise 2-n. KOH bis zur völligen Lösung und bis das p_H der Lösung bei etwa 7 lag zu. Dann wurde im Exsiccator über konz. H₂SO₄ eingedunstet. Es blieb eine lockere Krystallmasse zurück (400 mg), die aus 1 ccm Wasser umgelöst wurde. Das K-Salz bildet große, durchsichtige und leicht zerbrechliche Blättchen.



Nachweis von Na⁺ mit K-Salz: 5 Tropfen einer 5-proz. Lösung des K-Salzes in Wasser gaben mit 1 Tropfen einer 10-proz. NaCl-Lösung sofort eine Fällung des Na-Salzes in den charakteristischen Krystallen. Besonders gut ließ sich die Fällung aus je einem Tropfen beider Lösungen unter dem Mikroskop beobachten. Unter den gleichen Bedingungen zeigte Zusatz von KCl-Lösung noch keine Fällung.

3) Quantitative Bestimmung von *N. N'*-Dibenzoyl-*l*-cystin mittels 9(18)-Wolframsäure-phosphorsäure bei Anwesenheit von Sulfid: Für die Messungen diente als Stammlösung eine 0.01-mol. Lösung, und zwar löste man 0.2243 g Dibenzoylcystin (5-mal umkrystallisiert) im Meßkölbchen in 12 ccm 0.1-n. NaOH¹⁸⁾, wobei vorher nur in wenig Wasser

¹⁷⁾ Diese Analysen führte Dr. Krumey durch.

¹⁸⁾ Zur Salzbildung sind 10 ccm 0.1-n. NaOH nötig.

aufgeschlämmt wurde und füllte mit Wasser auf 50 ccm auf. Durch Verdünnen stellte man hieraus noch eine 0.002-mol. Lösung her.

Die photometrischen Bestimmungen an den blauen Farblösungen mittels des Pulfrichschen Stufenphotometers wurden in der in früheren Arbeiten angegebenen Weise¹⁹⁾ durchgeführt. Die Sulfitlösung enthielt 10 g kristallisiertes Natriumsulfit in 25 ccm. Gemessen wurde, bei 20° im Thermostaten. Ansätze: Substratlösung (0.5—2 ccm mit 0.4—7 mg Dibenzoylcystin) + 6.5 ccm Acetatpuffer vom p_H 5.2 bzw. 6.5 ccm gesättigte $NaHCO_3$ -Lösung vom p_H 8.2 + 1 ccm Sulfitlösung + 2 ccm Phosphorwolframsäure-Reagens, auf 25 ccm mit Wasser auffüllen²⁰⁾. Tafel 1 enthält die ermittelten Extinktionskoeffizienten (E_k) für Rotfilter S 72 ($s = 0.5$ bzw. 1 cm); in ihr sind auch die früher gefundenen Extinktionskoeffizienten für äquimolekulare Cystinlösungen verzeichnet (in Acetatpuffer):

Tafel 1.

mg Dibenzoylcystin in 25 ccm	0.449	0.897	1.346	1.794	2.243	3.364	4.485	5.607	6.728
E_k für p_H 5.2	0.360	0.680	0.980	1.180	1.52	1.79	1.86	1.96	2.02
E_k für p_H 8.2	—	—	—	—	1.38	1.78	1.73	1.98	1.94
E_k für Cystin	0.298	0.643	0.995	1.350	1.699	2.547	—	—	—

In den folgenden Versuchen wurde bei jeweils gleicher Substratkonzentration nur die Sulfitkonzentration geändert, wobei sich die in Tafel 2 verzeichneten Extinktionskoeffizienten ergaben:

Tafel 2.

	ccm Sulfitlösung				
	0.5	2	3	4	5
E_k für 0.449 mg Substrat	0.33	0.32	0.39	0.43	0.48
E_k für 0.897 mg Substrat	0.58	0.65	0.64	0.66	0.66
E_k für 1.346 mg Substrat	0.56	0.92	0.92	0.92	0.94
E_k für 1.794 mg Substrat	0.58	1.30	1.30	1.30	1.30
E_k für 2.243 mg Substrat	0.74	1.63	1.66	1.62	1.62
E_k für 3.364 mg Substrat	0.92	2.76	2.94	—	—

Zur Ermittlung des Reduktionswertes von Natriumsulfit in verschiedener Konzentration gegenüber Phosphorwolframsäure dienten folgende Ansätze: 6.5 ccm Acetatpufferlösung vom p_H 5.2 + 0.5—5 ccm Sulfitlösung (10 g kristallisiertes Natriumsulfit in 25 ccm Lösung) + 2 ccm Phosphorwolframsäure-Reagens, auf 25 ccm mit Wasser auffüllen. Tafel 3 enthält die abgelesenen Extinktionskoeffizienten (Messungen bei $s = 1$ cm)²¹⁾:

Tafel 3.

ccm Sulfitlösung	0.5	1	2	3	4	5
E_k	0.030	0.090	0.215	0.350	0.400	0.500

¹⁹⁾ Schöberl u. Mitarbeiter, B. 70, 1422 [1937]; Biochem. Ztschr. 295, 377 [1938].

²⁰⁾ Die für die Entwicklung der maximalen Farbtintensität notwendigen Wartezeiten müssen in den früheren Mitteilungen eingesehen werden. Die Substratkonzentrationen liegen zwischen 4×10^{-5} - und 6×10^{-4} -mol.

²¹⁾ Der Blindwert wurde hier ebenfalls in Abzug gebracht.