Einige Derivate der Galaktonsäure

von

Emil Kohn.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. April 1895.)

Vor einiger Zeit hat Skraup die Beobachtung gemacht, dass das Tetraacetat des Schleimsäurediäthylesters mit Kalilauge verseift, nur zum Theile Schleimsäure rückbildet, sondern überwiegend eine syrupöse Säure liefert, deren genauere Untersuchung an dem misslichen Umstand gescheitert ist, dass alle ihre Derivate amorph blieben.

Nach Analyse ihres Kalksalzes scheint sie mit der Schleimsäure isomer zu sein, was theoretisch von grosser Wichtigkeit wäre.

Dieselbe amorphe Säure haben später Fortner und Skraup durch Verseifung des Tetrapropionates erhalten, aus welchem sie in noch grösserer Menge zu entstehen scheint.

Es war von Interesse, zu untersuchen, wie sich unter analogen Verhältnissen dem Schleimsäurediäthyltetracetat ähnliche Verbindungen verhalten, und habe ich die Untersuchung der Galaktonsäure, beziehungsweise ihrer Esterderivate gewählt. Zu diesem Behufe musste das bisher nicht bekannte Pentacetat des Galaktonsäureester dargestellt werden.

Hiebei hat sich neuerlich gezeigt, dass die von Heintze beschriebene Art der Esterification von Säuren durch Einwirkung von Salzsäuregas auf das in Alkohol suspendirte Kalksalz auch bei der Galaktonsäure mit Vortheil anwendbar ist und, wie es scheint, allgemein Verwendung finden kann.

Aus der so erhaltenen Chlorcalciumverbindung des Galaktonsäureäthylesters konnte der freie Ester in Folge seiner Zer-

setzlichkeit wohl nicht, dafür aber unschwer sein Pentacetat gewonnen werden. Er bildet sich in guter Ausbeute bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, in schlechter durch Acetylchlorid. Wahrscheinlich verursacht letzteres Agens secundäre Processe, analog jenen, die Skraup und Fortner bei der Acetylierung und Propionylirung des Schleimsäureesters mit den Säurechloriden beobachtet haben.

Aus dem Acetylgalaktonsäureester konnte ich durch Verseifung eine andere Säure als Galaktonsäure nicht gewinnen, es scheint also eine ähnliche Reaction wie bei der Schleimsäure hier nicht oder nur ganz untergeordnet zu verlaufen.

Zur weiteren Charakterisirung der Galaktonsäure habe ich einige ihrer Derivate, die in der Literatur nicht beschrieben sind, dargestellt.

Darstellung des Galaktonsäureesters.

Die zur Ausführung der Versuche nöthige Galaktonsäure stellte ich nach der von Kiliani¹ angegebenen Vorschrift dar.

Die Galaktonsäure ist unter gewöhnlichen Verhältnissen ein Syrup, der erst nach längerem Stehen im Vacuum Krystalle gibt. Sie bildet aber zwei charakteristische, gut krystallisirende Salze, das Cadmium- und das Calciumsalz, welche zur Darstellung des Esters herangezogen wurden. Die Versuche, den Ester aus dem Cd-Salze darzustellen, indem ich dasselbe mit der vierfachen Menge von absolutem Alkohol und einer für Zersetzung des Salzes überschüssigen Menge von concentrirter Schwefelsäure erwärmte, blieben erfolglos. Es gelang nicht, aus der Flüssigkeit den Ester zu isoliren. Zu seiner Gewinnung benützte ich nun das Verfahren, welches Heintz zuerst zur Darstellung des Zuckersäureesters angewendet hat, und das auch bei den einbasischen Oxysäuren, welche Isomere der Galaktonsäure sind, sehr gute Resultate geliefert hat.

Das fein gepulverte Ca-Salz wurde in dem drei- bis vierfachen Gewichte von absolutem Alkohol aufgeschlemmt und in dieses Gemenge gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung unter Kühlen eingeleitet. Nach kurzer Zeit hatte sich das Ca-Salz

¹ Ber. d. d. chem. Ges., XVIII, 1552.

gelöst und alsbald begann die Ausscheidung eines gallertartigen Niederschlages, der nach kurzem Stehen krystallinisches Aussehen gewann. Nachdem derselbe durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt worden war, wurde er ins Vacuum gebracht und mehrere Tage über concentrirter Schwefelsäure und festem Kali stehen gelassen. Der sehr hygroskopische Körper konnte nun pulverisirt werden und gab bei der Analyse Zahlen, welche für eine Chlorcalciumverbindung des Esters stimmten. Die Verbrennung wurde im offenen Rohre mit Bleichromat gemacht.

1. 0·4384 g Substanz gaben 0·2395 g H₂O und 0·5353 g CO₂.
2. 0·4431 g Substanz gaben 0·2397 g AgCl.
3. 0·3126 g Substanz gaben 0·0352 g CaO.
4. 0·3219 g Substanz gaben 0·1735 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden			
	$(C_6H_{11}O_7)_2(C_3H_5)_2CaCl_2$	1.	2.	3.	4
C	34·34	33·32	—	—	—
H	5·72	6·04	—	—	—
Ca	7·15	—	—	8·02	—
Cl	12·70	—	13·38	—	13·32

Zur Isolirung des Äthylesters aus der CaCl₂-Verbindung wurde dieselbe in möglichst wenig Wasser gelöst und die zur Abscheidung des Chlorcalciums gerade nöthige Menge von concentrirter Glaubersalzlösung zugesetzt. Nach dem Abdunsten des Wassers im Vacuum wurde die zurückbleibende Masse wiederholt mit Alkoholäther extrahirt. Die filtrirten Auszüge wurden über geglühtem Glaubersalz getrocknet und im Vacuum abdestillirt. Es hinterblieb eine syrupöse Substanz, welche im Vacuum keine Krystalle abschied. Sie wurde wiederholt mit trockenem Äther ausgelaugt und die ätherische Flüssigkeit verdunstet. Sie hinterliess aber keinen Rückstand. Ich versuchte nunmehr die Abscheidung eines krystallinischen Körpers in der Weise, dass ich den Syrup in Alkohol löste und Äther zusetzte. Es fiel aber wieder dieselbe syrupöse Substanz aus. Ich musste nun dieselbe untersuchen. Es zeigte sich, dass sie in Wasser leicht löslich war und sauer reagirte. Ebenso verhielt sich der

Rückstand, der durch Abdunsten der ätherisch-alkoholischen Flüssigkeit gleich Anfangs erhalten worden war. Somit war das, was ich in den Händen hatte, Galaktonsäure, und der in der CaCl_2 -Verbindung enthalten gewesene Ester derselben hatte sich verseift. Dass diese Verseifung nicht etwa während obiger Versuche eingetreten war, sondern schon bei der Abscheidung mit Glaubersalzlösung erfolgt sein musste, ergab die Untersuchung des gleich nach dem Extrahiren der anorganischen Salze in der Kälte erhaltenen syrupösen Rückstandes. Um nämlich die Berührung des Esters mit Wasser noch mehr einzuschränken, versuchte ich seine Abscheidung in der Art, dass ich die CaCl_2 -Verbindung in wenig Wasser löste und die Lösung sofort — das einmal mit Äther, das anderemal mit Chloroform — ausschüttelte. Die gesammelten Äther- und Chloroformauszüge hinterliessen beim Verdunsten wieder jene syrupöse Substanz, welche in Wasser leicht löslich war und sauer reagierte. Der Ester der Galaktonsäure ist somit wegen seiner ausserordentlich leichten Verseifbarkeit nicht existenzfähig und zur Erzeugung seines Acetylproductes musste die oben erhaltene CaCl_2 -Verbindung verwendet werden.

Darstellung des Pentaacetylgalaktonsäureesters.

Dieselbe wurde nach zwei Methoden versucht. Die CaCl_2 -Verbindung wurde mit dem doppelten Gewichte von Acetylchlorid am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Die Anfangs lebhafte Entwicklung von Salzsäure hatte in einer Stunde fast aufgehört und der Inhalt des Kolbens hatte sich in eine dickflüssige Masse verwandelt. Nachdem das überschüssige Acetylchlorid im Vacuum abdestillirt worden war, wurde der Rückstand wiederholt mit trockenem Äther ausgekocht; die ätherischen Lösungen wurden abdestillirt. Sie hinterliessen eine amorphe Masse, aus der durch Umkrystallisiren mit wenig Alkohol ein krystallinischer Körper gewonnen werden konnte. Sein Schmelzpunkt war schon nach zweimaligem Umkrystallisiren constant und lag zwischen 101 bis 102° . Da die Ausbeute nach diesem Verfahren keine befriedigende war, schlug ich zur Darstellung des Acetylproductes das Folgende ein:

Die CaCl_2 -Verbindung wird mit dem dreifachen Gewichte von Essigsäureanhydrid und einem Stückchen ZnCl_2 zum Kochen erhitzt und durch 15 Minuten am Rückflusskühler in gelindem Sieden erhalten. Die CaCl_2 -Verbindung und das ZnCl_2 lösen sich rasch auf und die Reaction geht sehr gut von statten. Die Farbe der Flüssigkeit ändert sich beim Kochen gar nicht oder nur unbedeutend. Nach beendeter Acetylierung wurde ein Überschuss von absolutem Alkohol zugesetzt und das Ganze am Rückflusskühler im Wasserbade ungefähr eine Stunde weiter erwärmt. Der Inhalt des Kolbens, in dem die Reaction vor sich ging, wurde hierauf in eine Schale gegossen und der aus dem überschüssigen Essigsäureanhydrid entstandene Essigäther auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand wurde zur Entfernung von CaCl_2 , ZnCl_2 und Essigsäure mit gekühltem Wasser übergossen. Ein Öl, das zuerst ausfiel, erstarrte nach kurzer Zeit krystallinisch. Die etwas bräunlich gefärbte Masse wurde abgesaugt und getrocknet. Hierauf wurde sie unter Zusatz von Thierkohle aus heissem Alkohol umkrystallisirt und war in der Regel schon nach zweimaligem Umkrystallisiren rein. Die Substanz ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol, Chloroform, sehr leicht, nur in kaltem Alkohol schwerer löslich. Die beim Umkrystallisiren erhaltenen alkoholischen Mutterlaugen wurden theilweise abdestillirt, und aus den concentrischen Lösungen fielen stets neue Mengen der Substanz aus, so dass die wirkliche Ausbeute über 50% der theoretischen betrug. Der Schmelzpunkt des nach dieser Methode erhaltenen Acetylproductes lag, wie jener des oben erhaltenen, zwischen 101—102°. Hie und da kam es vor, dass derselbe, trotz der Reinheit der Substanz, um ein Geringes von dieser Zahl differirte. Von diesem Körper wurde eine Elementaranalyse, eine Verseifung zur Feststellung der Anzahl eingetretener Acetylgruppen und eine Äthoxylbestimmung gemacht. Die erhaltenen Zahlen liessen denselben als den acetylirten Galaktonsäureester erscheinen.

Elementaranalyse.

Die Substanz verliert, im Vacuum getrocknet, fast gar nicht an Gewicht.

1. 0·2243 g Substanz gaben 0·4072 g CO₂ und 0·1004 g H₂O.
2. 0·1669 g Substanz gaben 0·3024 g CO₂ und 0·0874 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{CH}_2\cdot\text{O}(\text{CH}_3\text{CO})[\text{CH}\cdot\text{O}(\text{CH}_3\text{CO})]_4\text{COOC}_2\text{H}_5$	Gefunden	
		1.	2.
C	49·76	49·51	49·42
H	5·99	4·96	5·81

Verseifung mit alkoholischem Kali.

0·3506 g Substanz wurden mit etwas mehr als der zur Verseifung nöthigen Menge einer alkoholischen Kalilauge (5 g KOH in 100 cm³ absolutem Alkohol) im geschlossenen Rohre durch zwei Stunden im Wasserbade erwärmt. Nach beendeter Reaction hatte die Flüssigkeit eine dunkle Farbe angenommen und an den Wänden haftete ein Rückstand. Der gesammte Rohrinhalt löste sich leicht in warmem Wasser auf. Die Lösung wurde mit einer überschüssigen Menge von Phosphorsäure versetzt und aus der sauren Flüssigkeit die Essigsäure im Dampfstrom abdestillirt. Das Destillat von 0·3506 g Substanz brauchte zur Neutralisirung 38·1 cm³ $\frac{1}{10}$ N-Kalilauge.

	Berechnet KOH für	Gefunden
4 Acetyle.....	51·61 $\frac{0}{10}$	—
5 Acetyle.....	64·51	60·85 $\frac{0}{10}$

Äthoxylbestimmung.

0·3316 g Substanz gaben 0·1760 g AgJ.

Berechnet C ₂ H ₅	10·36 $\frac{0}{10}$
Gefunden.....	10·16

Verseifung des acetylrten Galaktonsäureesters.

a) Mit Salzsäure.

Der Ester wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit einem Überschusse von concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung färbte sich während des Kochens nur unmerklich und wurde nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand wurde mit Wasser verdünnt und mit einer zur Neutralisation hinreichenden Menge

von Cadmiumhydroxyd gekocht. Aus der Lösung schieden sich nach dem Erkalten Krystalle ab, die nach Löslichkeit, Aussehen und Krystallwassergehalt identisch waren mit galaktonsaurem Cadmium. Das Salz verliert, bei 105° getrocknet, nur unmerklich an Gewicht.

0·5336 g gaben 0·1488 g Cd S.

Berechnet für $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + H_2O$ 21·49 $\frac{1}{10}$ Cd

Gefunden 21·66 $\frac{0}{10}$ Cd.

Bei der Verseifung des Acetylproductes mit concentrirter Salzsäure wurde immer quantitativ Galaktonsäure, respective das Cd-Salz desselben gewonnen.

b) Mit alkoholischem Kali.

Das Acetylderivat wurde in absolutem Alkohol gelöst und zur Lösung eine überschüssige gemessene Menge von alkoholischem Kali zugefügt. Der Gehalt der Kalilauge war vorher durch Titration festgestellt worden. Die Lösung wurde mit absolutem Alkohol auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Gleich nach dem Zusatz der Kalilauge war ein voluminöser, gelblich gefärbter Niederschlag ausgefallen, der sich nach einiger Zeit zusammenballte. Nach 24stündigem Stehen wurde in einem aliquoten Theile der über dem Niederschlage stehenden Lösung der Gehalt an freiem Kali bestimmt und gefunden, dass das zur Abspaltung der Acetylgruppen erforderliche Quantum von Kaliumhydroxyd verbraucht war.

10·356 g Substanz wurden mit 174 cm^3 einer ungefähr normal alkoholischen Kalilauge versetzt (Titre der Kalilauge: 1 $cm^3 = 0·0551$ g KOH) und mit absolutem Alkohol auf 250 cm^3 verdünnt. Nach 24stündigem Stehen erforderten 10 cm^3 der alkalischen Flüssigkeit 11·1 cm^3 $\frac{1}{10}$ normaler Oxalsäure zur Neutralisation. Es waren somit zur Verseifung 145·9 cm^3 der alkoholischen Kalilauge verbraucht worden. Theoretisch waren 145·3 cm^3 erforderlich.

Der nach dem Zusatze von alkoholischer Kalilauge entstandene Niederschlag wurde durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und rasch mit absolutem Alkohol gewaschen, da er sehr hygroskopisch war. In dem Filtrate war ausser Kalium-

hydroxyd und essigsauerm Kali nichts nachweisbar. Die wässrige Lösung des Niederschlages wurde mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung versetzt. Es fiel in reichlicher Menge ein schwach gelblich gefärbtes Pb-Salz aus, das abgesaugt und gewaschen wurde. Das Filtrat vom Pb-Salze enthielt nur Pb- und Kaliumacetat. Das Bleisalz wurde in heissem Wasser suspendirt und mit H_2S zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und hinterliess einen sauer reagirenden Syrup, der in Wasser gelöst und mit Calciumhydroxyd neutralisirt wurde. Das aus der Lösung auskrystallisirende Salz erwies sich wieder identisch mit galaktonsaurem Cd.

0·2445 g des Salzes gaben 0·0957 g $CdSO_4$.

Für $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + H_2O$ berechnet	21·49%	Cd
Gefunden	21·02%	Cd.

Der durch Zersetzung des Bleisalzes gewonnene Syrup lieferte ausschliesslich galaktonsaures Cd. Ich stellte auch hier das quantitative Verhältniss fest, in dem durch Verseifung des Acetylproductes die Galaktonsäure entsteht.

1·7857 g des acetylirten Esters wurden in der oben angegebenen Weise verseift, die erhaltene Galaktonsäure in Wasser gelöst und die Lösung auf 250 cm^3 verdünnt. Der Gehalt an freier Säure in derselben wurde durch Titration mit $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge ermittelt. Da sich beim Eindampfen der Galaktonsäure stets ein Theil derselben in das Lakton verwandelt, wurde die Lösung mit einem Überschusse von $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge versetzt, durch einige Minuten erhitzt und hierauf mit $\frac{1}{10}$ normaler Säure zurücktitrirt. 100 cm^3 obiger Lösung brauchten 9·9 cm^3 $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge zur Neutralisirung. Dies entspricht einer Säuremenge, die gleichkommt 63·18% vom theoretisch geforderten Quantum. Das Ergebniss des Verseifungsversuches mit alkoholischem Kali war somit verschieden von jenem, das bei der Verseifung des Tetraacetylschleimsäureesters beobachtet worden war. Denn während dieser nur zum geringsten Theile Schleimsäure liefert, entsteht bei der entsprechenden Zersetzung des acetylirten Galaktonsäureesters ausschliesslich Galaktonsäure. Bei diesem Körper tritt demnach durch die Abspaltung der Acetylgruppen keine Umlagerung ein

Darstellung des Amids und des Anilids der Galaktonsäure.

Da diese beiden Körper nicht bekannt waren, habe ich dieselben im Anschlusse an obige Untersuchungen dargestellt.

Ich versuchte zuerst die Darstellung des Amids aus der CaCl_2 -Verbindung des Esters der Galaktonsäure. Die fein gepulverte CaCl_2 -Verbindung wurde mit einer gesättigten Lösung von alkoholischem Ammoniak durch 2 Stunden im geschlossenen Rohre bei 100° erhitzt. Nach beendeter Reaction erwies sich der am Rohre haftende Rückstand theilweise gebräunt, während die Flüssigkeit ganz klar war. Sie konnte leicht abgegossen werden und hinterliess beim Eindunsten einen Rückstand, der sich beim Erhitzen verflüchtigte. Überdies gab er mit Silbernitratlösung befeuchtet einen Niederschlag von AgCl und beim Erhitzen mit KOH entstand Geruch nach Ammoniak. Der Rückstand bestand somit aus Chlorammonium. Die am Rohre haftende Masse wurde mit Wasser angerührt, abgesaugt und gewaschen. Das Waschwasser, bis zur Krystallisation eingedampft, hinterliess Krystalle, die sich beim Verbrennen unter Verkohlung aufblähten und schliesslich eine Asche zurückliessen, die sich als CaO erwies. Der am Filter gebliebene Antheil wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und gab Krystalle, die sich als galaktonsaures Calcium erwiesen.

0.1988 g des lufttrockenen Salzes hinterliessen nach dem Einäschern 0.0217 g CaO .

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_3\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$	
$\text{CaO} \dots \dots$	10.76	10.91

Somit liess sich das Amid aus der CaCl_2 Verbindung des Esters nicht darstellen, indem das alkoholische Ammoniak bloss verseifend auf dieselbe wirkt. Ich versuchte darum die Darstellung aus dem Acetylderivate des Esters, die sich erfolgreich erwies.

In die absolute alkoholische Lösung des Acetylproductes wurde unter Eiskühlung Ammoniak eingeleitet. Nach dem Einleiten wurde das Gefäss wohl verschlossen und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Während des Einleitens war die

Lösung klar geblieben, aber nach mehrstündigem Stehen hatte sich an den Wänden des Gefässes ein weissflockiger Niederschlag abgesetzt, der sich eine Zeit lang vermehrte. Derselbe wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Der Körper schmolz unter Bräunung und Gasentwicklung zwischen 172 bis 173° und änderte diesen Schmelzpunkt auch nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol nicht. Somit war er ganz rein und konnte zur Analyse verwendet werden. Beim Trocknen im Vacuum verlor er nur unmerklich an Gewicht. Von der vacuumtrockenen Substanz wurde eine Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung gemacht.

1. 0·1853 g gaben 0·2540 g CO₂ und 0·1139 g H₂O.
2. 0·2494 g gaben 16·5 cm³ N bei 20° Temperatur und 733 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_4 \text{CONH}_2$	Gefunden	
		1.	2.
C	36·92	37·34	—
H	6·66	6·79	—
N	7·17	—	7·29

Der erhaltene Körper war somit das Galaktonsäureamid.

Zur Darstellung des Anilids verfuhr ich in folgender Weise: Die CaCl₂-Verbindung des Esters wurde mit überschüssigem Anilin circa drei Stunden am Rückflusskühler erhitzt, nach welcher Zeit die Reaktionsmasse erstarrte. Sie wurde nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure gewaschen und abgesaugt. Der Rückstand wurde mit Thierkohle aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und lieferte helle glänzende Blättchen, welche den Schmelzpunkt 210° zeigten, der sich auch nach nochmaligem Umkrystallisiren nicht mehr änderte. Die Analyse derselben stimmte auf ein Anilid der Galaktonsäure.

Bei 105° getrocknet verliert dasselbe nur wenig an Gewicht
0·2363 g gaben 0·4620 g CO₂ und 0·1337 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{CH}_2\text{OH} \cdot [\text{CH} \cdot \text{OH}]_4 \text{CONHC}_6\text{H}_5$	Gefunden
C	53·13	53·32
H	6·27	6·26

Das Anilid der Galaktonsäure entsteht ferner auch, wenn man dieselbe mit Anilin erhitzt.

Die aus dem Cd-Salze durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erhaltene Galaktonsäure wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin am Rückflusskühler gekocht, bis die Reaktionsmasse erstarrte. Sie wurde nach dem Erkalten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und lieferte schöne glänzende Blättchen, welche den Schmelzpunkt 210° zeigten, der sich nicht mehr änderte. Die Analyse derselben bestätigte, dass der erhaltene Körper gleichfalls das Anilid der Galaktonsäure war.

0.2513 g Substanz gaben 0.4911 g CO_2 und 0.1460 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{CH}_2\text{.OH.}[\text{CH.OH}]_4\text{CONHC}_6\text{H}_5$	Gefunden
C	53.13	53.20
H	6.27	6.44

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Zd. H. Skraup, meinem verehrten Lehrer, für die vielfache Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zu Theil werden liess, auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank zum Ausdruck zu bringen.