

Die Analyse des Gasgemisches von CO und CO₂ aus der Oxalsäure ergab:

1) Angewandtes Volum des Gasgemisches = 23.8 ccm.

Nach der Verschluckung durch Aetzkali = 11.9 ccm.

Gasgemisch: in 100 Theilen.

CO 50 pCt.

CO₂ 50 »

100 pCt.

2) Angewandtes Volum des Gasgemisches = 26.4 ccm.

Nach der Verschluckung durch Cu₂ Cl₂ = 13.25 ccm.

Gasgemisch: in 100 Theilen.

CO 49.82 pCt.

CO₂ 50.18 »

100.00 pCt.

Um das Reagens aus der Glocke herauszunehmen, genügt es, die Glocke wieder herunter bis auf den Boden zu drücken, den Hahn zu öffnen, um das Reagens in den oberen Theil der Glasglocke zu lassen, von wo es leicht beseitigt und mit Neuem vertauscht werden kann.

Es ist selbstverständlich, dass das Gasgemisch unter der Glocke eben so gut mit festem als mit flüssigem Reagens verschluckt werden kann. Im ersten Falle braucht man nur ein Stück Kali oder ein anderes Reagens unter die Glocke zu bringen¹⁾.

St. Petersburg, Kaiserliche Medicinische Akademie.

240. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Studien über Verbindungen aus der Pyrrolreihe.

Ueberführung des Pyrrols in Pyridin.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Mai.)

In vergangenen Jahr haben wir der Gesellschaft eine Mittheilung²⁾ vorgelegt über eine neue Reaction, das Pyrrol und seine Homologen in Basen mit einem Kohlenstoff mehr zu verwandeln. Wir erhielten bei der Einwirkung des Chloroforms auf die Kaliumverbindung des Pyrrols eine Base von der Formel eines Chlorpyridins.

Da jedoch einestheils Chlorderivate des Pyridins bisher nicht dargestellt sind, es uns anderentheils auf keine Weise gelang, das

¹⁾ Etwaige Wünsche, die von mir beschriebenen Apparate käuflich zu erwerben, bin ich gern zu vermitteln bereit.

²⁾ Diese Berichte XIV.

Chlor aus der erhaltenen Verbindung zu entfernen, so waren wir nicht im Stande, dieselbe mit Sicherheit als ein Derivat des Pyridins anzusprechen.

Nachdem wir uns mit neuem Ausgangsmaterial versehen, haben wir die Lösung der Frage durch Einwirkung des Bromoforms auf Pyrrolkalium versucht, in der Hoffnung auf diese Weise zu demselben Brompyridin zu gelangen, welches A. W. Hofmann¹⁾ durch direkte Einwirkung des Broms auf Pyridin erhalten hat.

Der Versuch bestätigte unsere Voraussetzungen und wir sind jetzt im Stande, die Identität unserer Verbindung mit dem Monobrompyridin Hofmann's zu zeigen und so den zwischen der Reihe des Pyrrols und derjenigen des Pyridins bestehenden Zusammenhang festzustellen.

Darstellung des Monobrompyridins aus der Kalium- verbindung des Pyrrols.

Die Darstellung des Monobrompyridins ist vollständig analog der von uns im vorigen Jahr beschriebenen Darstellung des Chlorpyridins. Das Bromoform wirkt ebenso heftig wie das Chloroform unter starker Verharzung auf das Pyrrolkalium ein; es ist deshalb nöthig mit wasserfreiem Aether zu verdünnen. Die von uns angewendeten Verhältnisse waren folgende: 50 g Pyrrolkalium auf 60 g (theoretische Menge) mit 500 g Aethers verdünnten Bromoforms. Die Mischung erwärmt sich anfangs bis zum Sieden, um die Reaktion zu vollenden ist es jedoch nothwendig, einige Stunden auf dem Wasserbade zu erwärmen. Man destillirt alsdann den Aether ab, lässt den halbfesten, dunkelbraun gefärbten Rückstand mit einem Ueberschuss von Salzsäure in einer Porzellanschale einige Zeit sieden, um das entstandene Pyrrol grösstentheils zu verharzen und das unangegriffene Bromoform zu verjagen. Der erkaltete Schalenrückstand wird in einem Ballon mit Kali oder Natron stark übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Man erhält auf diese Weise die Base in Form eines Oels, das theilweise in dem mit übergegangenem Wasser gelöst bleibt und noch Spuren von Pyrrol und Bromoform enthält. Das letztere ist leicht zu entfernen, indem man das angesäuerte Destillat entweder mehrere Mal mit Aether ausschüttelt oder mit Wasserdämpfen behandelt. Um auch die letzten Spuren des Pyrrols zu beseitigen, ist es jedoch nöthig, die Base mehrere Stunden unter Druck mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu erhitzen.

Das auf diese Weise erhaltene Brompyridin ist eine ungefärbte, stark lichtbrechende Flüssigkeit, dichter als Wasser, in welchem es sich nicht unbeträchtlich löst. Es hat stark alkalische Reaktion und

¹⁾ Diese Berichte XII, 988.

einen Geruch, der demjenigen der aus Chloroform erhaltenen Base ausserordentlich ähnlich ist.

Das Brompyridin siedet bei einem Druck von 760.5 mm bei 169.5°, seine Dichte bei 0° verglichen mit Wasser von 4° gleich 1.645. Es ist ausserordentlich beständig, widersteht der Einwirkung siedender Säuren, längere Zeit dem Licht ausgesetzt färbt es sich gelblich.

Die Ausbeute an Brompyridin ist wenig befriedigend und entspricht etwa 10 pCt. der von folgender Gleichung verlangten Menge:



Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

- I. 0.2834 g Substanz gaben 0.3978 g CO₂ und 0.0777 g H₂O.
 II. 0.2955 » » » 22.7 ccm N bei 17.5° und 752 mm.
 III. 0.1943 » » » 0.2294 g AgBr.

In 100 Theilen:

Berechnet für C ₅ H ₄ BrN		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	37.97	38.28	—	—	pCt.
H	2.53	3.04	—	—	»
N	8.85	—	8.90	—	»
Br	50.65	—	—	50.24	»

Das Chlorhydrat der Base erhält man in der Form ungefärbter, zerfliesslicher Nadeln, wenn man eine salzsaure Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdampft.

Das Platindoppelsalz, [(C₅H₄BrN · HCl)₂PtCl₄ + 2H₂O], welches weniger löslich ist als dasjenige des Chlorpyridins, erhält man als krystallinischen Niederschlag von orangegelber Farbe, wenn man die wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid versetzt. Auf diese Weise dargestellt enthält es kein Krystallwasser, es verwandelt sich aber in das krystallwasserhaltige Salz, wenn man es einige Zeit in den Mutterlaugen sich selbst überlässt. Das Filtrat setzt bei langsamer Verdunstung wohl ausgebildete Krystalle von etwas dunkler Farbe ab, welche krystallographisch untersucht wurden.

Das Platindoppelsalz des Brompyridins, ebenso wie dasjenige des Chlorpyridins¹⁾ krystallisirt mit zwei Molekülen Krystallwasser. Die

¹⁾ In der oben citirten Abhandlung haben wir das Platindoppelsalz des Chlorpyridins als mit einem Molekül Krystallwasser krystallisirend beschrieben. Da es unwahrscheinlich ist, dass zwei so ähnliche Substanzen, die überdies isomorph sind, verschiedene Mengen Krystallwasser enthalten sollten, so haben wir die Krystallwasserbestimmung im Doppelsalze des Chlorpyridins wiederholt und in der That gefunden, dass unsere vorjährigen Bestimmungen auf Irrthum beruhen, der sich leicht durch die geringe Beständigkeit der Krystalle erklärt. Die folgenden mit grösster Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen geben Zahlen,

Bestimmung desselben muss mit der grössten Sorgfalt ausgeführt werden, weil das Salz einen Theil seines Wassers an der Luft leicht verliert.

I. 0.6155 g Substanz verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0.0290 g Wasser.

II. 0.3235 g Substanz verloren 0.0152 g Wasser.

In 100 Theilen:

Berechnet für die Formel		Gefunden	
$(C_5H_4BrNHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$		I.	II.
H ₂ O	4.82	4.71	4.69 pCt.

Die Analysen des entwässerten Salzes gaben folgende Resultate:

- I. 0.2420 g Substanz gaben 0.0652 g Pt;
 II. 0.3887 g » » 0.2354 g CO₂ und 0.0581 g H₂O;
 III. 0.2136 g » » 0.3637 g AgCl + AgBr, und 0.3518 g dieser Mischung verminderten sich im Chlorstrom erwärmt um 0.0254 g.

In 100 Theilen:

Berechnet für die Formel		Gefunden		
$(C_5H_4BrNHCl)_2PtCl_4$		I.	II.	III.
Pt	27.10	26.95	—	— pCt.
C	16.48	—	16.52	— »
H	1.37	—	1.65	— »
Cl	29.29	—	—	29.26 »
Br	22.09	—	—	21.97 »

Die krystallographische Bestimmung des Brompyridinplatinodoppelsalzes ist im mineralogischen Museum des Professor G. Struever vom Ingenieur Giuseppe La Vallé ausgeführt worden, welcher uns die folgenden Daten freundlichst übermittelt:

Krystallographisches System: monoclin.

Constanten: $a : b : c = 1.20735 : 1 : 1.18815$.

$$\eta = + X : + Z = 109^\circ 6' 54''.$$

welche zwei Molekülen Krystallwasser entsprechen. Die abfiltrirten und gewaschenen Krystalle wurden mit Filtrirpapier getrocknet, pulverisirt und möglichst schnell und sorgfältig zwischen Filtrirpapier gepresst, hierauf im Vacuum über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet.

I. 1.4923 g Substanz verloren 0.0796 g H₂O.

II. 1.0603 » » » 0.0567 » H₂O.

In 100 Theilen:

Berechnet für die Formel		Gefunden	
$(C_5H_4ClN \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$		I.	II.
H ₂ O	5.38	5.33	5.34 pCt.

Beobachtete Formen: (110) , (101) , (001) , $(\bar{1}01)$, $(\bar{3}02)$, (011) Fig. 4.

Beobachtete Combinationen: (110) , (101) , (001) , $(\bar{1}01)$, $(\bar{3}02)$, (011) ,
 Fig. 1; (110) , (011) , $(\bar{1}01)$ Fig. 3; (110) , (101) , (001) , $(\bar{1}01)$ (011) Fig. 2.

Fig. 1.

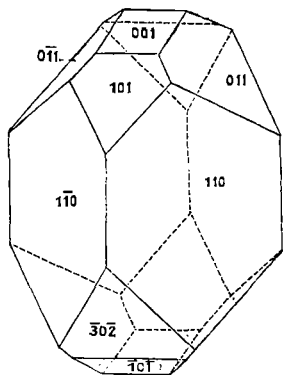


Fig. 2.

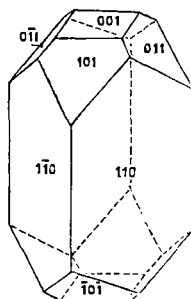


Fig. 3.

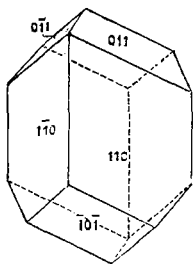
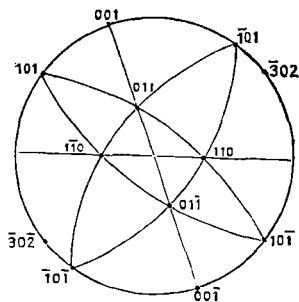


Fig. 4.



Winkel	Gemessen	Berechnet
$\bar{1}10 : 110$	$82^\circ 28' 30''$	—
$101 : 110$	$57^\circ 40' —$	—
$\bar{1}01 : \bar{1}10$	$67^\circ 54' 30''$	—
$011 : 110$	$45^\circ 54' —$	$45^\circ 9' 42''$
$\bar{1}01 : 011$	$66^\circ 11' 30''$	$66^\circ 55' 47''$
$101 : 011$	$56^\circ 55' 30''$	$57^\circ 2' 17''$
$001 : \bar{3}02$	$71^\circ 8' —$	$69^\circ 40' 30''$

Winkel	Gemessen	Berechnet
011 : 001	47° 53' —	48° 18' 20"
101 : 011	56° 55' 30"	57° 2' 15"
001 : 101	35° 25' —	35° 7' —
110 : 001	—	77° 32' —

Vollständige Spaltbarkeit (110), in Spuren ($\bar{1}01$).

Optische Eigenschaften: Auf den Flächen des Prisma 110 bildet eine Ebene der grössten Auslöschung einen Winkel von fast 0° mit der Kante [110 : $\bar{1}10$].

Die Farbe ist honiggelb.

Hierauf ersieht man, dass das Brompyridinplatindoppelsalz isomorph mit dem des Chlorpyridins ist ¹⁾.

Vergleicht man in der That die krystallographischen Eigenschaften beider Salze, so findet man nicht allein Identität der optischen Eigenschaften, sondern auch die Constanten und Maasse der Winkel differiren nur wenig.

Man hat für das Chlorpyridindoppelsalz:

$$a : b : c = 1.1966 : 1 : 1.1718 \text{ und } \eta = + X : + Z = 109^\circ 48';$$

für das Brompyridindoppelsalz:

$$a : b : c = 1.20735 : 1 : 1.18815 \text{ und } \eta = + X : + Z = 109^\circ 7'.$$

Eine kleine Differenz allein zeigt sich in dem Habitus der beiden Salze; das Brompyridindoppelsalz zeigt die Flächen (001) und ($\bar{3}02$), welche sich niemals beim Chlorpyridinsalz finden. Das erstere zeigt überdies eine Reihe verschiedener Kombinationen, während das zweite fast nur in der Kombination (110) (101) ($\bar{1}01$) (011) auftritt.

Das Platinsalz des Brompyridins löst sich in siedendem Wasser, lässt man es erkalten, so erhält man an Stelle des ursprünglichen Salzes einen gelben Niederschlag, welcher sich noch vermehrt, wenn man das Sieden einige Stunden fortsetzt. Diese Substanz entspricht vollständig derjenigen, welche man auf gleiche Weise aus den Platindoppelsalzen des Pyridins und des Chlorpyridins erhält, wie die folgende Platinbestimmung zeigt:

0.2300 g Substanz gaben 0.0696 g Pt.

In 100 Theilen:

Berechnet für die Formel	Gefunden
Pt Cl ₂ [C ₅ H ₄ BrNCl] ₂	
Pt 30.09	30.26 pCt.

A. W. Hofmann's Darstellung des Monobrompyridins durch Einwirkung von Brom auf Pyridin ist im hiesigen Institut von Dr. L. Danesi wiederholt worden, derselbe findet den Siedepunkt zu 169—170° bei

¹⁾ Siehe die schon cit. Abhandlung.

einem Druck von 763 mm, die Dichte bei 0° in Bezug auf Wasser von 4° zu 1.646. Alle übrigen Eigenschaften stimmen genau mit den von uns angegebenen überein.

Die krystallographische Untersuchung wurde von Dr. R. Pancbianco ausgeführt, welcher folgende Winkelmessungen angiebt, die wir zum Vergleich denjenigen des Herrn La Vallé gegenüberstellen:

$$\begin{array}{ll} \bar{1}10:110 = 82^{\circ} 28' 30'' & \bar{1}10:110 = 82^{\circ} 33' \\ \bar{1}01:\bar{1}10 = 67^{\circ} 54' 30'' & \bar{1}01:\bar{1}10 = 67^{\circ} 55' \\ 110:001 = 77^{\circ} 32' & 110:001 = 77^{\circ} 34' \end{array}$$

In den übrigen krystallographischen Eigenschaften findet vollständige Uebereinstimmung statt.

Einwirkung des Broms auf Monobrompyridin.

Aus dem Vorhergehenden geht zur Evidenz hervor, dass die Kaliumverbindung des Pyrrols durch die Einwirkung des Bromoforms in das Monobrompyridin Hofmann's verwandelt wird. Nach A. W. Hofmann erhält man bei der direkten Einwirkung des Broms auf das Pyridin bei 200° neben dem Monobrompyridin ein Dibrompyridin vom Schmelzpunkt 109 bis 110°. Es war interessant zu sehen, ob das Monobrompyridin mit Brom behandelt sich ebenfalls in das von Hofmann beschriebene Dibrompyridin verwandeln würde.

Der Versuch ist gleichzeitig von uns und von Dr. Danesi mit dem Brompyridin, erhalten aus dem Pyrrol und demjenigen erhalten aus dem Pyridin angestellt worden und führte natürlich zu demselben Resultate. Das Monobrompyridin mit Brom bei 230 — 250° behandelt, verwandelt sich in Hofmann's Dibrompyridin.

Wir verfahren in folgender Weise: gleiche Theile (entsprechend 1 Molekül auf 1 Molekül) Brom und Monobrompyridin, das letztere in wässriger Lösung des salzsauren Salzes wurden im geschlossenen Rohr während 6 Stunden auf 230 bis 250° erhitzt.

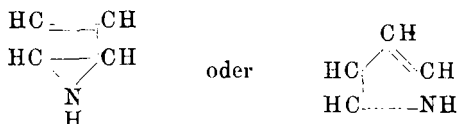
Beim Oeffnen der Röhren zeigt sich Bromwasserstoffsäure, und der Inhalt ist eine ungefärbte Flüssigkeit, wenn man einen Ueberschuss von Brom vermieden hat. Fügt man Wasser hinzu, so fällt das Dibrompyridin krystallinisch aus, wir haben dasselbe nach der Vorschrift Hofmann's durch Destilliren mit Wasserdämpfen und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt. Seine Eigenschaften stimmen genau mit den von A. W. Hofmann angegeben überein.

Constitution des Brompyridins.

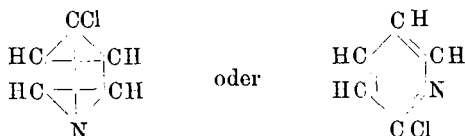
Die Identität der aus dem Pyrrol erhaltenen, bromhaltigen Base mit dem Monobrompyridin beweist, dass auch diejenige Base, welche wir im vergangenen Jahr beschrieben und provisorisch »Isochlorpyridin«

genannt haben, nichts anderes, als das dem bei 169.5° siedenden Brompyridin entsprechende Chlorpyridin ist. Es wird dies ferner durch den vollständigen Isomorphismus der beiden Platindoppelsalze bewiesen.

Für diese beiden Basen ebenso für das Pyridin selbst resultiren also, wie wir schon im vorigen Jahre angedeutet haben, zwei verschiedene Formeln entsprechend den beiden Formeln, welche gewöhnlich dem Pyrrol zugeschrieben werden. Es sind dies bekanntlich:



Aus ihnen würden sich für das Chlor- oder Brompyridin folgende Formeln ableiten:



Die sich zunächst aufdrängende Frage ist unserer Meinung nach die, die Stellung des Halogens im Pyridinkern zu entscheiden, d. h. zu sehen, ob das Chlor resp. Brom an dasjenige Kohlenstoff gebunden ist, welches vom Chloroform resp. Bromoform her stammt oder nicht. Man kann sich die Einwirkung des Chloroforms auf das Pyrrolkalium derartig vorstellen, dass dasjenige Wasserstoffatom, welches sich mit dem Chlor in Form von Chlorwasserstoffsäure abspaltet, entweder aus dem Moleküle des Chloroforms oder demjenigen des Pyrrols genommen wird, so zu verschiedenen Verbindungen Veranlassung gebend, wie die folgenden Formeln andeuten:



Wir haben diese Frage leicht entscheiden können, indem wir an Stelle des Chloroforms den Vierfachchlorkohlenstoff auf das Pyrrolkalium einwirken liessen. Derselbe wirkt weniger heftig als das Chloroform ein, es ist deshalb nicht nöthig, mit Aether zu verdünnen. Wir haben die beiden Körper in molekularen Mengen aufeinander einwirken lassen. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Reaktion statt, es genügt aber gelinde Erwärmung auf dem Wasserbade, um eine lebhaftere Einwirkung hervorzurufen, die sich alsbald durch spontanes Sieden der Flüssigkeit und Braunfärbung des Pyrrolkaliums documen-

tirt. Sobald das freiwillige Sieden nachlässt, kocht man noch einige Zeit auf dem Wasserbade und verfährt alsdann genau auf dieselbe Weise, wie wir bei der Einwirkung des Chloroforms angegeben haben.

Die erhaltene Base ist identisch mit dem Monochlorpyridin. Der Vierfachchlorkohlenstoff wirkt also auch in diesem Falle wie in der Isonitrilreaktion ebenso wie das Chloroform.

Aus diesem Versuch resultirt, dass das Chlor im Chlorpyridin an das fünfte Kohlenstoffatom gebunden ist, welches mit dem Chloratom gleichzeitig in den Pyrrolkern eintritt. Hierdurch wird ferner erklärt, weshalb man auch stets dasselbe Chlorpyridin erhält, wenn man an Stelle des Chloroforms Chloral oder Trichloressigsäureäther auf Pyrrolkalium einwirken lässt.

Was die Stellung des Chlors im Pyridinkern in Bezug auf den Stickstoff anbelangt, so lässt sich bis jetzt nichts genaues feststellen.

Indess behalten wir uns weitere Studien über das Brom- und Chlorpyridin vor. Wir beabsichtigen besonders, dieselben auf die Basen, welche man aus den Homologen des Pyrrols erhält, und auf die von ihnen abstammenden Säuren auszudehnen.

Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf das Monobrompyridin.

Das Verhalten des Brompyridins gegen nascirenden Wasserstoff ist sehr verschieden von dem des Chlorpyridins. Wir haben im vergangenen Jahr Gelegenheit gehabt, die verschiedenen von uns angewandten Mittel zu beschreiben, um das Chlor aus dem Pyridinkern zu eliminiren, ohne dass wir unseren Zweck erreichen konnten.

Zink in saurer Lösung, welches das Chlorpyridin in Hydrochlorpyridin verwandelt, genügt indess schon, das Brom aus dem Brompyridin zu entfernen, wie auch von A. W. Hofmann bereits angegeben worden ist.

Wir haben die folgenden Versuche gleichzeitig mit dem synthetisch erhaltenen und dem direkt aus dem Pyridin dargestellten Brompyridin angestellt.

Die in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöste Base wurde in kleinen Quantitäten (4 g) während dreier Tage der Einwirkung reinen Zinkes unterworfen, nach dieser Zeit das Reaktionsprodukt einer grösseren Menge in einem Ballon mit soviel pulverisirten Kalis versetzt, dass sich der anfangs gebildete Zinkniederschlag wieder löst und alsdann mit Wasserdämpfen destillirt. Die alsbald übergehende Base bleibt jedoch im Wasser gelöst. Man wiederholt die Destillation noch einmal, nachdem man von neuem eine grosse Quantität Alkali hinzugefügt hat, und scheidet im Destillat die Base mit Hülfe einer grossen Menge festen Kalis ab.

Das erhaltene, mit frisch geschmolzenem Kali scharf getrocknete Oel besitzt den Geruch des Pyridins, zeigt jedoch keinen constanten Siedepunkt, es beginnt bei 110° zu sieden und das Thermometer steigt bis auf 120° , oberhalb 117° gehen nur wenige Tropfen über, welche noch Brom enthalten. Nach wiederholtem Destilliren erhielten wir zwei Fraktionen, die eine siedend bei $111-113^{\circ}$, die andere bei $113-116^{\circ}$.

Die Analysen dieser beiden Flüssigkeiten machen es wahrscheinlich, dass man es mit einer Mischung von Pyridin und Dihydropyridin zu thun hat.

I. 0.1751 g Substanz gaben 0.4786 g Kohlensäure und 0.1215 g Wasser,
 II. 0.1630 » » » 0.4484 » » » 0.0993 » »
 III. 0.2500 » » » 0.6899 » » » 0.1645 » »
 IV. 0.2867 » » » 0.7892 » » » 0.1802 » »

In 100 Theilen:

	Fraktion $111-113^{\circ}$		Fraktion $113-116^{\circ}$	
	I.	III.	II.	IV.
C	74.54	74.14	75.02	75.07
H	7.71	7.16	6.77	6.98
	Berechnet für C_5H_7N		Berechnet für C_5H_5N	
C	74.07		C	75.94 pCt.
H	8.64		H	6.33 »

Die Analysen I. und II. sind mit dem Reduktionsprodukt des Brompyridins erhalten aus dem Pyridin, III. und IV. mit dem aus dem Pyrrol erhaltenen angestellt worden. Wie man sieht, stehen die gefundenen Zahlen zwischen den von dem Pyridin und dem Dihydropyridin verlangten; der erniedrigte Siedepunkt harmonirt mit den analytischen Resultaten.

Die analysirten Flüssigkeiten und einige oberhalb 117° übergehende Tropfen, welche noch unangegriffenes Brompyridin enthalten, sind die einzigen bei dieser Reaktion auftretenden Produkte. Es bilden sich nicht einmal Spuren von Ammoniak.

Es würde sehr interessant sein, auch das Verhalten anderer Imidoverbindungen gegen Chloroform zu studiren, besonders solcher, welche, wie das Pyrrolkalium, doppelte Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen enthalten.

Grosse Wahrscheinlichkeit guten Erfolgs würde das Indol haben, aus welchem man zu einem Chlorchinolin gelangen müsste.

Rom, chemisches Institut der Universität.