Die Analysen dieser Salze haben also die von mir aufgestellte Formel durchaus bestätigt; sie zeigen aber auch die bis jetzt nicht bekannte Thatsache, dass das Lupinin eine zweisäurige Base ist.

Die weiteren Resultate meiner oben erwähnten Arbeit werde ich mir erlauben zur nächsten Sitzung einzusenden.

Halle a/S., im Mai 1881.

Laboratorium der agric.-chem. Versuchsstation.

215. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Ueber die Einwirkung des Chloroforms auf die Kaliumverbindung Pyrrols.

(Eingegangen am 9. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vergleicht man die Formeln des Pyrrols und des Pyridins und die ihrer Derivate, so fällt sowohl die Analogie, welche zwischen diesen beiden stickstoffhaltigen Kernen existirt, als auch diejenige, welche beide mit dem Benzol gemein haben, in die Augen.

Nimmt man für das Pyridin die von Körner und für das Pyrrol die 1870 von Baeyer ¹⁾ vorgeschlagene Formel an, so ergeben sich folgende Beziehungen:

Das Pyrrol wie das Pyridin geben durch Substitution des Wasserstoffs zu zahlreichen Derivaten mit ähnlichen Isomerieverhältnissen, wie sie beim Benzol bekannt sind, Veranlassung.

¹⁾ Diese Berichte III, 517.

²⁾ Weidel, diese Berichte XII, 1989—2012.

³⁾ W. Ramsay, Phil. Mag. 1876, 1877, 1878; Weidel und Herzig, Wiener Monats-Hefte, I. Bd., 1—47.

⁴⁾ Weidel, diese Berichte XII, 1989—2012; Skraup, diese Berichte XII, 2331.

⁵⁾ Weidel und Ciamician, diese Berichte XIII, 77.

⁶⁾ Weidel und Ciamician, ebendaselbst XIII, 78.

⁷⁾ Ciamician, Wiener Monats-Hefte I. 494 und Academia dei Lincei, Transunti V, III. Serie.

Das Pyrrol (C_4H_5N) erscheint wie eine unvollständige Pyridin-gruppe¹⁾ (C_5H_5N) und würde also durch Aufnahme eines fünften Kohlenstoffatoms in Pyridin übergehen.

Obwohl das Pyrrol schon oftmals aus Substanzen der Pyridin-reihe²⁾ erhalten worden ist, so ist doch bis jetzt noch niemals eine Umwandlung des Pyrrols in Pyridin beobachtet worden. Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen sind in der Hoffnung auf Erreichung dieses Zwecks unternommen worden.

Bei der Einwirkung des Chloroforms auf die Kaliumverbindung des Pyrrols erhält man eine Base, welche die Formel eines Chlorpyridins „ C_5H_4ClN “ hat.

Diese Base wurde von uns auf folgende Weise dargestellt:

Das angewendete Pyrrol wurde aus dem Thieröl gewonnen. Die entsprechende, bei 110—135° siedende Fraktion wurde zunächst vollständig von den Nitrilen der fetten Säuren befreit, und der fraktionirten Destillation unterworfen. Der zwischen 120—135° übergehende Theil wurde zur Darstellung des Pyrrolkaliums benutzt. Zu dem Ende lässt man in das in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindliche, auf ca. 100° erwärmte Oel nach und nach Kaliumkugeln fallen. Jede Kugel giebt zu einer heftigen Wasserstoffentwicklung Veranlassung, indem sie sich gleichzeitig in eine voluminöse schön blau gefärbte Masse, welche auf der Oberfläche des Oels schwimmt, verwandelt, um nach wenigen Augenblicken das weisse und krystallinische Ansehen des Pyrrolkaliums anzunehmen. Sobald das Kalium nur noch schwach einwirkt, lässt man erkalten, filtrirt von dem unangegriffenen Oel (Kohlenwasserstoffe) ab und wäscht sorgfältig mit wasserfreiem Aether. Das auf diese Weise erhaltene Pyrrolkalium war weiss und krystallinisch.

Chloroform wirkt äusserst heftig auf diese Verbindung ein; die Flüssigkeit erwärmt sich bis zum Sieden und gleichzeitig wird eine grosse Menge von Pyrrolroth gebildet. Um die Reaktion zu mässigen, ist es nöthig, das Chloroform mit absolutem Aether zu verdünnen.

Zur Darstellung der Base werden je 50 g Pyrrolkalium in einem mit Rückflusskühler versehenen Ballon mit 500—600 g wasserfreien Aethers übergossen und mit 60 g Chloroform, ein wenig mehr als die theoretische Menge, versetzt. Die Mischung geräth ins Sieden, nach einer halben Stunde lässt die Reaktion nach und man erwärmt zur vollständigen Zersetzung noch ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade. Nachdem man hierrauf den Aether von dem dunkelbraun gefärbten Rückstand, welcher neben der neuen Base, Pyrrolroth, Pyrrol, Chloro-

¹⁾ Die geringe Beständigkeit des Pyrrols und seiner Derivate scheint eine derartige Annahme zu unterstützen.

²⁾ R. Laiblin, Ann. Chem. Pharm. 196, 129 und Jahresber. f. 1879, 789.

form und Chlorkalium enthält, abdestillirt hat, versetzt man mit Wasser und Salzsäure und erhitzt in einer grossen Porzellanschale während 1 Stunde zum Sieden, wodurch der grösste Theil des Pyrrols in Pyrrolroth verwandelt wird. Nach dem Erkalten mit einem Ueberschuss von Kaliumhydrat versetzt, destillirt man die Masse mit Wasserdämpfen. Das übergehende Oel löst sich theilweise im Wasser, theilweise sammelt es sich am Boden der Vorlage an. Um das ziemlich schwer übergehende Oel aus der nicht unbedeutenden Menge des Wassers zu gewinnen, thut man gut, noch einigemal das Destillat, nachdem man vorher etwas Aetzkali hinzugefügt, mit Wasserdämpfen zu destilliren. Das nicht gelöste Oel wird vermittelst des Scheidetrichters getrennt und das Wasser mit Aether ausgeschüttelt. Die auf diese Weise erhaltene Base enthält noch immer Spuren von Pyrrol, welche nur durch mehrstündiges Kochen mit ganz concentrirter Salzsäure unter 1—1½ Atmosphären Druck entfernt werden können.

Die neue Base ist eine chlorhaltige Flüssigkeit, ziemlich beweglich und etwas dichter als Wasser, in welchem sie nicht unbedeutend löslich ist. Sie ist stark lichtbrechend, von durchdringendem, charakteristischen Geruch, welcher überaus an denjenigen des Pyridins erinnert. Ihre Reaktion ist stark alkalisch und sie verbindet sich mit den Säuren zu zerfliesslichen Salzen.

Bei einem Druck von 743.5 mm siedet sie bei 148°.

Der Körper hat in seinen Eigenschaften nichts gemeinsames mehr mit dem Pyrrol und seinen Derivaten. Er ist überaus beständig; vollkommen rein, verändert er sich weder an der Luft, noch am Licht, er kann mit Chlorwasserstoff und Salpetersäure gekocht werden, ohne sich zu verändern. Mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, färbt sich die Lösung leicht-braun, bei der Neutralisation erhält man jedoch die Base grösstentheils unangegriffen zurück. Diese Eigenschaften dienen vorzüglich dazu, die neue Base von den Derivaten des Pyrrols zu unterscheiden, welche sich alle beim Kochen mit Säuren mehr oder weniger leicht in Pyrrolroth verwandeln.

Die Analysen und die Bestimmung der Dampfdichte ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	für C_5H_4ClN
C	52.80	—	—	52.86 pCt.
H	3.76	—	—	3.52 -
Cl	—	—	31.17	31.28 -
N	—	12.11	—	12.33 -
		99.84		99.99 pCt.

Bestimmung der Dampfdichte¹⁾

¹⁾ Nach der Methode von Goldschmiedt und Ciamician, diese Berichte X, 641.

Gefunden
57.0

Berechnet
56.75 pCt.

Das chlorwasserstoffsäure Salz „ $C_5H_4ClN \cdot HCl$ “.

Verdampft man die chlorwasserstoffsäure Lösung der Base unter der Luftpumpe, so erhält man farblose, glasglänzende, dicke Krystalle des salzsäuren Salzes. Dasselbe ist überaus zerfließlich und zersetzt sich schon theilweise beim Kochen mit Wasser, ein Verhalten, welches die Verbindung mit den von A. W. Hofmann ¹⁾ dargestellten Salzen des Brom- und Bibrompyridins gemeinsam hat.

Das Platindoppelsalz $(C_5H_4ClN \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$.

Wenn man eine Lösung der Base in concentrirter Salzsäure mit Platinchlorid versetzt, so erhält man nach kurzer Zeit einen Niederschlag von feinen, schwach gefärbten Nadeln. Diese Krystalle stellen die Platindoppelverbindung ohne Krystallwasser dar. War die Lösung verdünnter, so erhält man bei der Verdunstung über Schwefelsäure im Vacuum orangerothe, einige Millimeter lange Nadeln derselben Verbindung mit einem Molekül Krystallwasser; die Krystalle verwittern an der Luft und nehmen dabei eine hellere Farbe an. Beim Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum verlieren sie das Krystallwasser vollständig.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

Krystallwasserbestimmung:

0.4295 g der zwischen Fliesspapier sorgfältig getrockneten Verbindung verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0.0109 g Wasser, d. i.:

	Gefunden		Ber. f. $(C_5H_4ClN \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$		
	H ₂ O		2.74 pCt.		
			Berechnet für		
			$(C_5H_4ClN \cdot HCl)_2PtCl_4$		
	I	II	III	IV	V
C	18.68	—	—	—	—
H	1.71	—	—	—	—
Cl	—	43.21	44.41	—	—
Pt	—	—	—	30.67	30.81
					30.87 -

Die krystallographische Untersuchung dieses Salzes ist im Museo di mineralogia des Prof. Strüver von Hrn. G. La Valle ausgeführt worden, welcher die Güte hatte, uns folgende Daten mitzutheilen.

System: monoklin

Axenverhältniss: $a : b : c = 1.1966 : 1 : 1.1718$

$\eta = + X : + Z = 109^\circ 48'$

Beobachtete Formen: (110), ($\bar{1}01$), (101), (011)

Combinationen: ebenso.

¹⁾ Diese Berichte XII, 988.

Winkeltabelle:

	Gemessen	Berechnet
$110^\wedge \bar{1}10$	$83^\circ 13' 30''$	—
$110^\wedge 101$	57 17	—
$\bar{1}10^\wedge \bar{1}01$	68 3	—
$101^\wedge \bar{1}01$	88 43	$88^\circ 43' 30''$
$110^\wedge 011$	45 6	45 10 50
$011^\wedge \bar{1}01$	66 29	66 46 10
$110^\wedge 011$	65 56	66 15
$011^\wedge 101$	56 34	56 28

Spaltbarkeit: vollkommen (110),
unvollkommen ($\bar{1}01$).

Optische Eigenschaften: Auf der Fläche 110 eine Ebene der grössten Anlöschung, fast parallel der Kante $110^\wedge \bar{1}10$.

Die Krystalle sind hauptsächlich nach dem Prisma 110 ausgebildet, und fast alle zeigen die in der Figur dargestellten Flächen.

Das Platindoppelsalz ist wenig löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und unlöslich in Aether.

Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich in analoger Art, wie Anderson ¹⁾ von dem Doppelsalz des Pyridins beobachtet hat.

Behandelt man nämlich die über Schwefelsäure getrocknete Verbindung mit Wasser, so beobachtet man zunächst, dass die hellere Farbe des wasserfreien Salzes in diejenige der Verbindung mit Krystallwasser übergeht. Beim Erwärmen verändert sich die Farbe von Neuem, man erhält ein Pulver von schwefelgelber Farbe, welches sowohl in Wasser, wie in Säuren, wie in Alkohol unlöslich ist. Zur

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 96, 200.

vollständigen Zersetzung ist es nöthig, das Salz mehrere Stunden kochen zu lassen. Wird das Sieden nicht lange genug fortgesetzt, so fallen beim Erkalten aus der filtrirten Flüssigkeit Blättchen von goldgelber Farbe und metallischem Glanz aus. Da sich nach Anderson beim Kochen des Platindoppelsalzes des Pyridins durch Elimination von Salzsäure eine Verbindung der Formel $(C_5H_5NCl)_2PtCl_2$ bildet, so war in unserem Fall folgende Verbindung zu erwarten

Der Versuch bestätigte diese Annahme. Eine solche Formel verlangt 34.84 pCt. Platin, gefunden wurden 34.59 pCt.

Die Einwirkung des Chloroforms auf die Kaliumverbindung des Pyrrols geht, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, im Sinne folgender Zeichen vor sich:

Oder da die bei der Reaktion freiwerdende Chlorwasserstoffsäure zersetzend auf ein zweites Molekül Pyrrolkalium einwirkt:

Die Ausbeute an der neuen Base ist schlecht und übersteigt nicht 10 pCt. der theoretischen Ausbeute, und ist um so schlechter, je concentrirter man das Chloroform anwendet.

Die Reaktion ist, wie man sieht, ein wenig derjenigen des Chloroforms auf die Amine ähnlich; man kann jedoch nicht sagen, dass sie eine allgemeine sei, da andere Imidoverbindungen, wie z. B. das Carbazol, sich nicht wie das Pyrrol verhalten. Die Kaliumverbindung des Carbazols, mit Chloroform im geschlossenen Rohr erhitzt, bildet Carbazol zurück.

Einwirkung nascirenden Wasserstoffs.

In der von uns beschriebenen Base ist das Chlor so fest mit dem Kohlenstoff verbunden, dass es den stärksten Reduktionsmitteln widersteht. In der That ist es uns in keiner Weise gelungen, das Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen, ein Verhalten, das an die Chlorverbindungen der aromatischen Reihe erinnert. Vergeblich war die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure sowohl in wässriger als in eisessigsaurer Lösung, auch Jodwasserstoffsäure und Phosphor und Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Jodkalium versagten den Dienst, ebenso erfolglos war die Destillation über Zinkstaub und Erhitzen mit der Wasserstoffverbindung des Natriums ¹⁾. Natriumamalgam in alkalischer oder saurer Lösung oder Zink und Chlorwasserstoffsäure geben ein Wasserstoffadditionsprodukt, ohne das Chlor zu ersetzen. Bei dieser Reaktion entwickelt sich überdies eine beträchtliche Menge von Ammoniak, ein Verhalten, welches auch bei der Einwirkung nasciren-

¹⁾ Annales de Chimie et de Physique V, 2, 273.

Winkeltabelle:

	Gemessen	Berechnet
$110^\wedge \bar{1}10$	$84^\circ 16'$	—
$\bar{1}01^\wedge \bar{1}10$	$71 \quad 15$	—
$011^\wedge 110$	$44 \quad 13$	—
$\bar{1}01^\wedge \bar{1}11$	$43 \quad 52$	$43^\circ 50'$

Spaltbarkeit: mittelmässig ($\bar{1}01$),
unvollkommen (110).

Optische Eigenschaften: Ebene der grössten Auslöschung auf die Fläche 110 unter einem Winkel von 53° mit der Kante $110^\wedge \bar{1}10$.

Die Krystalle zeigen die Form ($\bar{1}01$) stark entwickelt, und haben stets die Fläche $\bar{1}11$.

Die Hoffnung, vermittelt der Einwirkung von Methylenchlorid auf Pyrrolkalium anstatt zu einer chlorirten Base direkt zum Pyridin zu gelangen, hat sich als trügerisch erwiesen. Das Methylenchlorid wirkt weder beim Sieden, noch beim Sieden unter höherem Druck, noch im geschlossenen Rohr auf Pyrrolkalium ein. Wir haben in letzterem Fall bis zur Zersetzung der Kaliumverbindung erhitzt, ohne die geringste Einwirkung in dem erwarteten Sinne beobachten zu können.

Obwohl es uns ferner, wie oben beschrieben ist, nicht gelungen ist, durch Substitution des Chlors in der neuen Base zum Pyridin zu kommen, so scheint uns doch nach den Eigenschaften die Annahme einer anderen Constitution ausgeschlossen. Da aber die drei isomeren Chlorpyridine bisher noch nicht dargestellt sind und wir der wenig wahrscheinlichen Möglichkeit, dass unsere Base ein Derivat eines isomeren Pyridins sei, Rechnung tragen müssen, so wollen wir dieselbe vorläufig „Isochlorpyridin“ nennen.

Zum Schluss erscheint es uns nicht unangemessen, die bisher angewendeten Formeln des Pyrrols in Beziehung auf die Formel der neuen Verbindung einer kurzen Betrachtung zu unterwerfen.

Die erste Constitutionsformel des Pyrrols stammt von Limpricht¹⁾, welcher dasselbe als ein Amin des hypothetischen „Tetrol“-Kerns ansah. Diese Annahme wurde durch Untersuchungen von Baeyer, Lutavin, Bell, R. Schiff und Anderen als irrtümlich erwiesen, da an Stelle der Amidogruppe eine Imidogruppe angenommen werden muss. Baeyer²⁾ schlägt 1870 folgende Formel vor:

¹⁾ Diese Berichte II, 211.

²⁾ Diese Berichte III, 517.

welche im Wesentlichen dem Verhalten des Körpers entspricht. Um jedoch den engen Beziehungen, welche zwischen dem Pyrrol und den Verbindungen der Brenzschleimsäurereihe existiren, Rechnung zu tragen, wendet R. Schiff ¹⁾ 1877 folgende Formel an:

Brenzschleimsäure:

Furfuran:

Diese Formeln erklären auch genügend, wie Baeyer ²⁾ in demselben Jahre zeigte, die Bildung der Fumar-, Furon- und Pimelinsäure.

Unter dem Gesichtspunkte der beiden angeführten Pyrrolformeln würden für das Isochlorpyridin folgende Formeln resultiren: entsprechend der ersten Pyrrolformel:

Pyrrolkalium

intermediäre Verbindung

Isochlorpyridin

also für die neue Base eine Formel mit 3 einfachen und 3 doppelten Bindungen.

Entsprechend der zweiten, wahrscheinlicheren Pyrrolformel:

für das Isochlorpyridin eine Formel mit 9 einfachen Bindungen, entsprechend der prismatischen Formel des Benzols.

Die Thatsache, dass der Pyrrolkern „C₄H₄N“ die dreiwertige Gruppe CCl addirt, macht die Hypothese wahrscheinlich, dass das Radikal des Pyrrols auch dreiwertig sei, d. h. eine einzige doppelte Bindung enthalte. Trägt man ferner der grossen Stabilität der neuen Verbindung Rechnung, so wird auch hierdurch die prismatische Formel wahrscheinlicher.

¹⁾ Diese Berichte X, 1193. 1500.

²⁾ Diese Berichte X, 855. 695. 1860.

Wenn die aus dem Pyrrol erhaltene Base wirklich, wie es wahrscheinlich ist, ein Chlorpyridin ist, so würde auch für das Pyridin eine prismatische Formel besser entsprechen, als die bisher allgemein angewendete.

Einwirkung des Chloroforms auf die Kaliumverbindung des Homopyrrols (Methylpyrrols).

Das Chloroform reagirt auch auf die Kaliumverbindung des ersten Homologen des Pyrrols und giebt so zur Bildung einer dem Isochlorpyridin homologen Base Veranlassung. Da jedoch das aus dem Thieröl gewonnene Homopyrrol, wie der eine von uns kürzlich gezeigt hat, ein Gemisch zweier Isomerer¹⁾ ist, so erscheint es wahrscheinlich, dass auch die bei der Einwirkung des Chloroforms erhaltene Base eine Mischung zweier Isomerer sei.

Wir veröffentlichen diese vorläufigen Versuche nur als Anhang, um zu zeigen, dass die Reaktion des Chloroforms für die Homologen des Pyrrols allgemein ist.

Das Chloroform reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch weniger energisch als auf das Pyrrolkalium, auf das Homopyrrolkalium. Die Operation wird in genau derselben Weise ausgeführt, wie oben für das Pyrrolkalium angegeben ist; nur ist es nöthig, um die neue Base von den letzten Spuren des Homopyrrols zu befreien, sie mehrere Stunden lang mit concentrirter Salzsäure auf 180° C. im geschlossenen Rohr zu erhitzen, da die Verharzung schwieriger geschieht, als beim Pyrrol selbst.

Man erhält auf diese Weise eine ungefärbte Flüssigkeit, dichter als Wasser und etwas weniger löslich in demselben als Isochlorpyridin, mit einem Geruch, der dem letzteren ausserordentlich ähnlich ist. Der Siedepunkt liegt zwischen 160—170° und macht die Annahme einer isomeren Mischung wahrscheinlich.

Die Base ist von stark alkalischer Reaction, bildet mit den Säuren Salze, welche sich schon beim Kochen mit Wasser theilweise zersetzen. Das salzsaure Salz, mit Platinchlorid versetzt, giebt orangerothe Krystalle der Platindoppelverbindung, die über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet zu den Analysen benutzt wurden.

Dieselben ergaben folgende Resultate:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	(C ₆ H ₆ ClO . HCl) ₂ PtCl ₄
C	21.32	—	—	21.58 pCt.
H	2.15	—	—	2.09 -
Cl	—	42.76	—	42.56 -
Pt	—	—	29.35	29.57 -

¹⁾ Accademia dei Lincei, Transunti Vol. 5, III. Serie (Marzo).

Aus den Analysen ist ersichtlich, dass die erhaltene Substanz ein Gemisch von Verbindungen der Formel $C_3H_3(CH_3)ClN$ ist, also wahrscheinlich ein Gemisch zweier Chlorpicoline.

Rom, Istituto Chimico, 1. Mai 1881.

216. O. Knublauch: Ueber die Bestimmung des Aethylens und Benzindampfes im Leuchtgase.

[Laboratorium der städtischen Gas- und Wasserwerke. Cöln.]

(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten XIV, 240 wurden die Versuche über die Leuchtkraft des Aethylens, Benzols und Toluols mitgetheilt. Aus der nun bekannten Leuchtkraft dieser Kohlenwasserstoffe lässt sich eine Methode zur Auffindung der beiden Hauptgruppen der Lichtgeber herleiten, die ebenfalls im Auszuge¹⁾ hier Platz finden mag.

Es soll ermittelt werden:

- a) der Gehalt des Gases an dampfförmigen Lichtgebern (hier als Benzol aufgeführt);
- b) der Gehalt des Gases an gasförmigen Lichtgebern (hier als Aethylen aufgeführt).

Aus der Leuchtkraft für Benzol, Toluol und Aethylen berechnet sich, dass der Gehalt eines Gases

von C_6H_6 oder C_7H_8 -dampf = 1.72 Volumen-Procent,

oder von C_2H_4 = 9.92 Volumen-Procent

betragen muss, um bei einem stündlichen Consum von 170 Litern 18.5 Lichtstärken zu geben.

Nach der Theorie müssen in diesem Falle $\frac{18.5}{2} = 9.25$ g Kohlenstoff ausgeschieden werden pro Stunde. 9.25 g Kohlenstoff entsprechen aber 10.02 g Benzol

= 2.87 Liter Dampf (auf 170 Liter)

= 1.69 Volumen-Procent Dampf.

Da sich die Leuchtkraft gleicher Volumina Benzoldampf und Aethylen wie 6 : 1 verhält, so entsprechen 1.69 Volumen Benzoldampf = 10.14 Volumen-Procent Aethylen.

Versuch und Theorie stimmen hier so überein, dass letztere Werthe zu Grunde gelegt werden können.

Werden nun 18.5 Lichtstärken erzeugt durch 170 Liter Gas von 1.69 Volumen-Procent Benzoldampf oder 10.14 Volumen-Procent

¹⁾ Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1880, pag. 253 u. 274.