

Hans-Nikolaus Junker, Wolfgang Schäfer und Hans Niedenbrück

## Oxydationsreaktionen mit Hexamethyl-bicyclo[2.2.0]-hexadien-(2.5) (= Hexamethyl-Dewar-Benzol)

Aus den Forschungslaboratorien der Chemischen Werke Hüls AG, Marl

(Eingegangen am 15. Februar 1967)

■

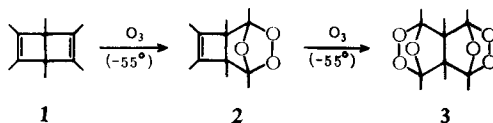
Von Hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexadien-(2.5) (**1**) wurden das Mono- und Diozonid (**2**, **3**), sowie das Mono- und Diepoxid (**6**, **9**) dargestellt. Durch Permanganat-Oxydation von **1** erhält man 1.2.5.6.7-Pentamethyl-bicyclo[3.2.0]heptadien-(2.6)-on-(4) (**12**); die Luftoxydation führt zum 5.6-Dihydroxy-hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexen-(2) (**8**), das sich auch durch Hydrolyse des Monoepoxids herstellen läßt.

■

Nachdem kürzlich die Synthese von Hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexadien-(2.5) (**1**) durch Trimerisierung von Butin-(2) in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  bei  $35^\circ$  gelungen war<sup>1)</sup>, stand erstmals ein Dewar-Benzol-Derivat für präparative Zwecke zur Verfügung.

Wir haben die Ozonisierung, Epoxydierung, Luftoxydation und die Oxydation mit Kaliumpermanganat untersucht.

Beim Einleiten der stöchiometrischen Mengen Ozon in eine Lösung von **1** in Methylenechlorid erhält man das kristalline Monoozonid **2**, das sich mit einem zweiten Mol Ozon in das Diozonid **3** überführen läßt. Bei der Umsetzung von **1** mit 2 Mol Ozon bildet sich stets etwas Monoozonid, das aufgrund seiner guten Löslichkeit in Methanol leicht vom Diozonid abgetrennt werden kann. Der Eintritt des zweiten Ozonmoleküls erfolgt langsamer.



Das Diozonid **3** ist thermisch sehr stabil; es läßt sich unzersetzt schmelzen und wochenlang unverändert aufbewahren. Dagegen ist das Monoozonid erwartungsgemäß instabiler; es färbt sich bei längerem Stehenlassen schwarz und kann sich beim Erwärmen zersetzen.

Die Bildung der Verbindungen **2** und **3** ist neben bereits bekannten Beispielen<sup>2,3)</sup> ein weiterer Beweis dafür, daß Kohlenwasserstoffe mit Cyclobutenstruktur stabile Ozonide zu bilden vermögen.

<sup>1)</sup> W. Schäfer, *Angew. Chem.* **78**, 716 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 669 (1966).

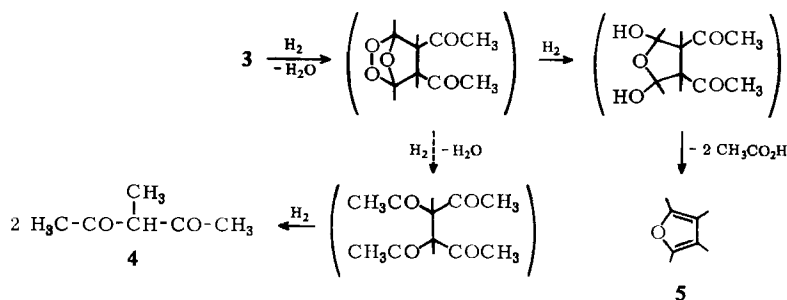
<sup>2)</sup> R. Criegee und K. Noll, *Liebigs Ann. Chem.* **627**, 1 (1959).

<sup>3)</sup> R. Criegee, G. Schröder, G. Maier und H.-G. Fischer, *Chem. Ber.* **93**, 1553 (1960).

Führt man die Ozonisierung von **1** in Methanol durch, so erhält man das Diozonid und nicht den nach dem von *Criegee*<sup>4)</sup> vorgeschlagenen Mechanismus zu erwartenden Hydroperoxyäther. Diese Tatsache spricht dafür, daß das Methanolkemkül bei der Umlagerung des Primärozonids zum isolierbaren Ozonid durch die sterischen Verhältnisse keine Möglichkeit hat, sich an das intermediär entstehende Zwitterion zu addieren.

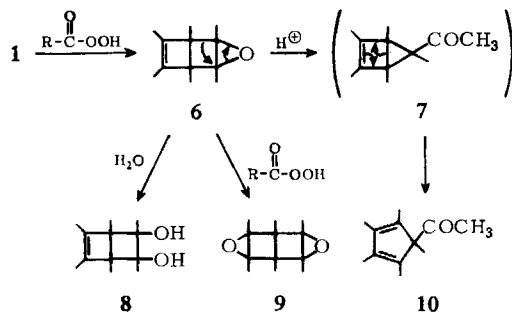
Bei der Spaltung des Diozonids mit Wasserstoff an einem Pd/Aktivkohle-Kontakt in Essigester/Methanol erhält man nicht das erwartete — bisher nicht beschriebene — 2.2.3.3-Tetraacetyl-butan. 60% des Reaktionsproduktes bestehen aus Tetramethylfuran (**5**) und Essigsäure im Molverhältnis von etwa 1 : 2. In geringer Menge wurde daneben 3-Methyl-pentandion-(2.4) (**4**) nachgewiesen.

Wir vermuten folgenden Reaktionsablauf:



Essigsäure und Tetramethylfuran wurden durch Drehbandkolonnendestillation isoliert, durch IR- und NMR-Spektren sowie im Falle des Tetramethylfurans durch das Diels-Alder-Addukt mit Maleinsäureanhydrid identifiziert. 3-Methyl-pentandion-(2.4) ließ sich gaschromatographisch durch Vergleich der Retentionszeit gegenüber einer authentischen Probe nachweisen.

Setzt man **1** mit Perbenzoesäure im Molverhältnis 1 : 1 um, erhält man 5.6-Epoxy-hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexen-(2) (**6**). Daneben entsteht in geringer Menge 1.2.3.4.5-Pentamethyl-5-acetyl-cyclopentadien-(1.3) (**10**), das sich aus dem primär entstehenden Epoxid durch Umlagerung bildet:



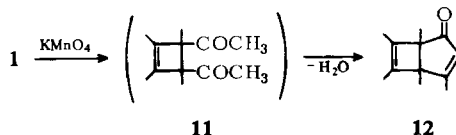
4) R. Criegee, G. Blust und H. Zinke, Chem. Ber. **87**, 766 (1954).

Die H-Ionen stammen von der bei der Reaktion entstehenden Benzoesäure. Wie Umlagerungsversuche mit reinem **6** zeigten, ist die Anwesenheit von Protonen für den Ablauf der Reaktion notwendig. Ringverengungen von verschiedenen Epoxy-cyclobutanen unter dem Einfluß von Essigsäure, Salzsäure, Schwefelsäure oder Lewis-Säuren zu Dreiring-Verbindungen sind bereits beschrieben<sup>2,5)</sup>. Im vorliegenden Falle isomerisiert die entsprechende Verbindung **7** sofort zu **10** und entzieht sich so der Isolierung. Mit Monoperphthalsäure oder Peressigsäure erhält man das Epoxid **6** nur in mäßiger Ausbeute. Mit Peressigsäure in Gegenwart von wasserfreiem Natriumcarbonat zur Neutralisation der entstehenden Essigsäure gelingt die Epoxydierung dagegen glatt.

**6** läßt sich mit einem weiteren Mol Perbenzoesäure oder Peressigsäure in guter Ausbeute zum 2.3;5.6-Diepoxy-hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexan (**9**) epoxydieren.

Die Hydrolyse des Monoepoxids **6** in Äther/Wasser in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure führt zum entsprechenden Diol **8**. Unter den gleichen Hydrolysebedingungen ist das Diepoxid **9** stabil. Zum Diol **8** gelangt man auch durch Einwirkung von feuchtem Sauerstoff auf **1**. **8** kristallisiert aus dem sauer reagierenden Autoxydationsprodukt. Daraus ist zu schließen, daß die Autoxydation des Hexamethyl-Dewar-Benzols primär zum Monoepoxid **6** führt. Über analoge Beobachtungen an Olefinen berichtete Brill<sup>6)</sup>.

Die Oxydation des Dewar-Benzols mit Kaliumpermanganat führt in guter Ausbeute zum 1.2.5.6.7-Pentamethyl-bicyclo[3.2.0]heptadien-(2,6)-on-(4) (**12**).



**12** entsteht offenbar unter den alkalischen Reaktionsbedingungen durch intramolekulare Aldolkondensation des primär gebildeten, nicht isolierten Tetramethyl-3.4-diacetyl-cyclobutens (**11**).

Wir danken für die Aufnahme und Auswertung der NMR- und IR-Spektren Herrn Dr. P.-J. Frenzel, Frau Dr. Th. Böhm-Gößl und Herrn Ing. G. Peitscher sowie für die gaschromatographischen Analysen Herrn Dr. L. Rohrschneider, Chemische Werke Hüls AG. Herrn Prof. Dr. H.-H. Perkampus, Technische Hochschule Braunschweig, schulden wir Dank für die Aufnahme des NMR-Spektrums der Substanz **12** mit dem Varian-Gerät HA 100.

<sup>5)</sup> J.-L. Ripoll und J. M. Conia, Bull. Soc. chim. France **1965**, 2755.

<sup>6)</sup> W. F. Brill, J. Amer. chem. Soc. **85**, 141 (1963).

### Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, mit dem Gerät Varian A 60 A aufgenommen; innerer Standard: Tetramethylsilan.

*Monoozonid von Hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexadien-(2.5) (2)*: In eine Lösung von 30.0 g (185 mMol) **1**<sup>1)</sup> in 400 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei -50° 185 mMol *Ozon* im Gemisch mit Sauerstoff geleitet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. bei Raumtemp. wird der verbleibende Kristallbrei in wenig absol. Methanol aufgenommen, wobei gegebenenfalls etwas Diozonid ungelöst bleibt und abgesaugt wird. Die methanolische Lösung wird auf -40° abgekühlt. Dabei kristallisiert **2** aus, das man nochmals in wenig Methanol aufnimmt und bei -30° auskristallisieren läßt. Ausb. 25.0 g (64%), Schmp. 53–54°.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (210.3) Ber. C 68.54 H 8.63 O 22.83

Gef. C 68.41 H 8.61 O 23.17 Mol.-Gew. 210 (kryoskop. in Dioxan)

Wasserstoffperoxidbestimmung (Isopropylalkohol-Methode): Ber. 16.2% Gef. 16.0%.

IR (Schmelzfilm zwischen NaCl-Fenstern): Charakteristisch sind 5 Maxima im Bereich von 1240–1140/cm und 3 Maxima im Bereich von 910–810/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): Singulets bei 8.45, 8.61 und 8.99 τ im Verhältnis 1 : 1 : 1.

*Diozonid von Hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexadien-(2.5) (3)*

a) *Aus 2*: 10.5 g (50 mMol) **2** werden in 90 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -50° mit einem *Ozon/Sauerstoff-Gemisch* bis zur Jodausscheidung aus einer nachgeschalteten KJ-Lösung behandelt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. bei Raumtemp. erhält man kristallisiertes **3**, das aus siedendem Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 8.2 g (63%), Schmp. 184–186°.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (258.3) Ber. C 55.80 H 7.03 O 37.17

Gef. C 55.75 H 7.01 O 36.87 Mol.-Gew. 248 (ebullioskop. in Aceton)

Wasserstoffperoxidbestimmung (Isopropylalkohol-Methode): Ber. 26.3% Gef. 25.6%.

IR (KBr): Charakteristisch sind 7 Maxima im Bereich von 1260–1130/cm, 1 Maximum bei 1075/cm und 4 Maxima im Bereich von 925–800/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): Singulets bei 8.39 und 8.72 τ im Verhältnis 2 : 1.

b) *Aus 1*: In eine Lösung von 9.6 g (59 mMol) **1** in 80 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird ein *Ozon/Sauerstoff-Gemisch* geleitet, bis sich aus einer nachgeschalteten KJ-Lösung Jod abscheidet. Das Lösungsmittel wird anschließend i. Vak. bei Raumtemp. abdestilliert. Ausb. 8.2 g (54%), Schmp. 184–186°. Die IR- und NMR-Spektren stimmen mit denen der nach a) gewonnenen Substanz überein.

*Hydrierende Spaltung des Diozonids 3*: Der Pd/A-Kohle-Katalysator wird durch Hydrieren eines PdCl<sub>2</sub>/A-Kohle-Katalysators hergestellt<sup>7)</sup>. Danach wird sorgfältig säurefrei gewaschen.

42.3 g (164 mMol) **3** werden in einer Lösung von 200 ccm Essigester und 100 ccm Methanol unter Zusatz von 10 g Pd/A-Kohle bei Raumtemp. hydriert. (Ein Zusatz von Methanol beschleunigt die Reaktion ganz erheblich.) Die Substanz nimmt nicht die ber. Menge von 7.35 l H<sub>2</sub> auf, sondern nur 5.9 l. Der Katalysator wird abfiltriert und der größte Teil des Lösungsmittels über eine kleine Füllkörperkolonne bis zu einem Rückstand von 31.9 g abdestilliert; Drehbandkolonnendestillation des Rückstandes ergab folgende Fraktionen:

6.1 g 117°/760 Torr

7.9 g 140°/760 Torr

4.4 g 90–105°/100 Torr

3.0 g Rückstand

<sup>7)</sup> Autorenkollektiv, Organikum, 2. Aufl., S. 590, Berlin 1963.

Die einzelnen Fraktionen werden gaschromatographisch analysiert. (Carbowachssäule, Länge 2 m; Trägermaterial: Embacen; Temperatur: 75–230°, 20°/Min.; 50 ccm Helium/Min.) Unter Berücksichtigung der Gewichtsmengen der einzelnen Fraktionen waren bei der hydrierenden Spaltung von 3 6.9 g *Essigsäure* und 6.15 g *Tetramethylfuran* (5) entstanden, entsprechend einem Molverhältnis von ca. 2 : 1. Nach Abzug der gaschromatographisch festgestellten, im Reaktionsprodukt noch vorhandenen geringen Lösungsmittelmengen ergab sich, daß 61% des Reaktionsproduktes aus *Essigsäure* und *Tetramethylfuran* bestanden. *3-Methyl-pentandion-(2.4)* (4) war zu 15% vorhanden, was gaschromatographisch durch Vergleich der Laufzeit gegenüber einer authent. Probe<sup>8)</sup> festgestellt wurde. 5 wurde mit *Maleinsäureanhydrid* in das *Diels-Alder-Addukt* übergeführt. Schmp. 96° (Lit.<sup>9)</sup>: 94.5–96.2°).

Die bei der Reaktion entstandene *Essigsäure* wurde redestilliert und durch IR-, NMR- und Massenspektren identifiziert.

5.6-Epoxy-hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexen-(2) (6)

a) *Aus 1 und Perbenzoesäure*: Zu einer Lösung von 24.0 g (148 mMol) 1 in 50 ccm absol. Benzol läßt man langsam eine Lösung von 20 g (150 mMol) *Perbenzoesäure* in 200 ccm absol. Benzol unter kräftigem Rühren und Kühlen bei 0° tropfen. Nach ca. 10 Min. ist die *Persäure* vollkommen verbraucht. Man wäscht mit 10-proz. Natronlauge und Wasser und destilliert. Ausb. 15.5 g (59%), Sdp.<sub>14</sub> 63–64°;  $n_D^{20}$  1.4475.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O (178.3) Ber. C 80.84 H 10.18 O 8.97

Gef. C 80.75 H 10.29 O 9.01 Mol.-Gew. 176 (kryoskop. in Dioxan)

IR (Film; Schichtdicke 0.030 mm): 1480, 1230, 1220, 1120, 1070, 1040, 900, 825 und 700/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): Singulets bei 8.43, 8.72 und 9.09  $\tau$  im Verhältnis 1 : 1 : 1.

Als zweite Frakt. erhält man 3.8 g (10%) *1.2.3.4.5-Pentamethyl-5-acetyl-cyclopentadien-(1.3)* (10). Sdp.<sub>11</sub> 88–92°; Schmp. 50–52°.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O (178.3) Ber. C 80.84 H 10.18 O 8.97

Gef. C 80.37 H 10.14 O 9.15 Mol.-Gew. 183 (kryoskop. in Dioxan)

IR (Film zwischen NaCl-Fenstern): 1690, 1650, 1350, 1180, 1080 und 1060/cm.

UV (Isooctan):  $\lambda_{\max}$  253 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 3.52).

NMR (CCl<sub>4</sub>): Singulets bei 8.16, 8.32, 8.51 und 8.99  $\tau$  im Verhältnis 2 : 2 : 1 : 1.

b) *Aus 1 und Monoperphthalsäure*: 26.8 g (165 mMol) 1 werden mit einem 10-proz. Überschuß an *Monoperphthalsäure* in Chloroform innerhalb von 65 Min. umgesetzt, wobei die Temp. zwischen 0–5° gehalten wird. Anschließend wird noch 20 Min. bei Raumtemp. gerührt, dann von der ausgefallenen *Phthalsäure* abgesaugt, die Lösung mit 10-proz. Natronlauge und Wasser gewaschen und destilliert. Ausb. 6.7 g (23%), Sdp.<sub>14</sub> 63–64°. Nach den spektralanalytischen Daten ist die Substanz identisch mit der nach a) erhaltenen.

c) *Aus 1 und Peressigsäure*: Zu einer Mischung aus 179 g (1.1 Mol) 1, 400 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 116.6 g (1.1 Mol) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (wasserfrei) werden langsam 134 g 62.5-proz. *Peressigsäure*, in denen 5 g Natriumacetat gelöst wurden, zutropft. Die Temp. wird zwischen 0 und 5° gehalten. Danach rührt man 4 Stdn. bei Raumtemp., saugt ab, wäscht gut mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nach und destilliert das Filtrat über eine 60-cm-Glaswendelkolonne. Ausb. 144.0 g (73%), Sdp.<sub>15</sub> 64–66°. Nach den spektralanalytischen Daten ist die Substanz identisch mit der nach a) erhaltenen.

Führt man die Reaktion ohne Zusatz von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durch, dann beträgt die Ausb. an 6 nur 34%.

<sup>8)</sup> J. Salkind, J. russ. physik.-chem. Ges. 37, 491 (1905), C. 1905 II, 752.

<sup>9)</sup> R. Gaertner und R. G. Tonkyn, J. Amer. chem. Soc. 73, 5872 (1951).

2.3;5.6-Diepoxy-hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexan (9)

a) Aus **6** und *Perbenzoesäure*: Zu 16.6 g (93 mMol) **6** in 100 ccm absol. Benzol werden unter intensivem Rühren bei 0° 12.8 g (93 mMol) *Perbenzoesäure* in 100 ccm absol. Benzol getropft. Die Reaktion ist nach ca. 1 Stde. beendet. Nach Aufarbeitung wie bei **6**, a), Ausb. 10.5 g (58%), Schmp. 87° (aus Pentan).

$C_{12}H_{18}O_2$  (194.3) Ber. C 74.18 H 9.34 O 16.47

Gef. C 73.84 H 9.58 O 16.52 Mol.-Gew. 184 (kryoskop. in Dioxan)

IR (Film zwischen NaCl-Fenstern): 1230, 1090, 1050, 910, 830 und 710/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): Singulett bei 8.61 und 9.17  $\tau$  im Verhältnis 2 : 1.

b) Aus **1** und *Perbenzoesäure*: 11.3 g (70 mMol) **1** in 40 ccm absol. Benzol werden mit einer benzol. Lösung der ber. Menge *Perbenzoesäure* bei 6° umgesetzt. Die gesamte Persäure ist nach ca. 1 Stde. verbraucht. Die Aufarbeitung erfolgt in der üblichen Weise. Ausb. 7.4 g (55%), Schmp. 87° (aus Pentan), nach den spektralanalytischen Daten identisch mit der nach a) erhaltenen Substanz.

c) Aus **1** und *Peressigsäure*: Zu einer Mischung aus 32.6 g (200 mMol) **1**, 42.4 g (400 mMol)  $Na_2CO_3$  und 150 ccm  $CH_2Cl_2$  gibt man langsam die stöchiometrische Menge 62-proz. *Peressigsäure*. Die Temp. wird bei 5° gehalten. Nach Beendigung des Eintropfens (ca. 40 Min.) wird noch 2 Stdn. bei Raumtemp. geführt. Anschließend saugt man vom Niederschlag ab, wäscht gut mit  $CH_2Cl_2$  nach und destilliert das Lösungsmittel ab. Ausb. 23.5 g (60%), Schmp. 87° (aus Pentan). Nach den spektralanalytischen Daten ist die Substanz identisch mit der nach a) erhaltenen.

5.6-Dihydroxy-hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexen-(2) (8)

a) Zu einer Lösung von 16.1 g (90 mMol) **6** in 150 ccm Äther werden 100 ccm einer 10-proz. *Schwefelsäure* unter intensivem Rühren innerhalb von 6 Min. getropft. Dabei steigt die Temp. auf 30°. Man rührt weitere 10 Min., extrahiert mit Äther, wäscht mit Wasser säurefrei und destilliert das Lösungsmittel ab: farblose Kristalle (aus siedendem Hexan oder Äther). Ausb. 13.4 g (68%), Schmp. 155–157°.

$C_{12}H_{20}O_2$  (196.3) Ber. C 73.42 H 10.27 O 16.30

Gef. C 72.87 H 10.35 O 16.79 Mol.-Gew. 187 (kryoskop. in Dioxan)

IR (KBr): 3200, 1190, 1150, 1060, 940 und 920/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): Singulett bei 4.95, 8.36, 9.0 und 9.11  $\tau$  im Verhältnis 1 : 3 : 3 : 3.

b) In einem Rohr (Innendurchmesser 3 cm) mit am Boden eingeschmolzener Glasfritte werden 162 g (1 Mol) **1** mit 50 ccm *Wasser* versetzt; man leitet 24 Stdn. bei 20° einen mäßigen *Sauerstoff*-Strom durch das Gemisch, wobei nötigenfalls anfänglich mit *Wasser* gekühlt wird. Die kristallisierten Anteile werden abgesaugt (36 g) und durch das Filtrat weitere 36 Stdn.  $O_2$  geleitet. Danach lassen sich nochmals 10 g Kristalle abtrennen. Durch Umkristallisieren der vereinigten Kristallfraktionen aus Äther erhält man 44 g (22.4%) **8** vom Schmp. 154–156°. Die spektralanalytischen Daten stimmen mit der nach a) hergestellten Substanz überein.

*Verseifung von 9*: Bei dem Versuch, **9** nach der Vorschrift a) für **8** zu hydrolysieren, erhält man es nahezu quantitativ zurück.

1.2.5.6.7-Pentamethyl-bicyclo[3.2.0]heptadien-(2.6)-on-(4) (**12**): Zu einer auf –10° gekühlten Mischung aus 2 l tert.-Butylalkohol, 400 ccm *Wasser*, 1000 g Eis und 32.6 g (200 mMol) **1** gibt man tropfenweise eine auf 0° gekühlte Lösung von 46.8 g (296 mMol)  $KMnO_4$  und 10 g (250 mMol)  $NaOH$  in 1600 ccm *Wasser*. Die Reaktionstemp. wird auf 0° gehalten. Nach Ende der Zugabe rührt man noch 1 Stde., saugt vom  $MnO_2$  ab, sättigt die Lösung mit  $CO_2$  und

filtriert. Bei der Destillation geht zunächst das azeotrope Gemisch Wasser/tert.-Butylalkohol bei 79° über, danach 12 bei 99–100° im Gemisch mit Wasser; es kristallisiert im Kühler aus. Ausb. 18.0 g (51%), Schmp. 72–73° (aus Hexan bei –40°).

$C_{12}H_{16}O$  (176.3) Ber. C 81.77 H 9.15 O 9.08

Gef. C 81.73 H 9.25 O 9.24 Mol.-Gew. 176 (kryoskop. in Dioxan)

IR (KBr): 3060, 1680, 1610, 1310, 1275, 1245, 1100 und 850/cm.

UV (Isooctan): 234 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3.89$ ).

NMR ( $CCl_4$ , Varian-Gerät HA 100): q (Quadruplett) 4.50  $\tau$  ( $J = 1.4$  Hz), d 7.98  $\tau$  ( $J = 1.4$  Hz), q 8.37  $\tau$  ( $J = 1.25$  Hz), q 8.47  $\tau$  ( $J = 1.25$  Hz), s 8.82 und 8.93  $\tau$  im Verhältnis 1 : 3 : 3 : 3 : 3.

[76/67]