

Dieter Bormann

Iminoester und ihre Reaktionen, 2¹⁾

Umsetzung von β -Lactamen mit Lactimäthern *)

Aus den Farbwerken Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning,
D 623 Frankfurt (M)-Höchst

(Eingegangen am 20. Januar 1970)



Lactimäther reagieren beim Erwärmen mit β -Lactamen (Azetidinonen-(2)) unter Alkoholabspaltung zu dicyclischen Azetidinonen **5**, **7** und **10**, die sich thermisch oder in Gegenwart von Basen zu bicyclischen 4-Oxo-tetrahydropyrimidinen **3**, **8** und **11** umlagern lassen.

Iminoesters and their Reactions, 2¹⁾

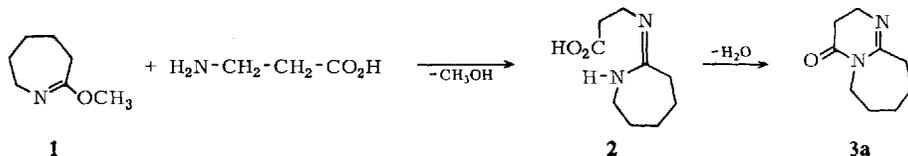
Reaction of β -Lactams with Lactimethers

On heating lactimethers react with β -lactams (azetidin-2-ones) to give the dicyclic products **5**, **7** and **10** which can be rearranged thermally or in the presence of base to the bicyclic 4-oxo-tetrahydropyrimidines **3**, **8** and **11**. Rearrangement conditions are discussed.



Petersen und *Tietze*²⁾ fanden, daß bei der Umsetzung von Lactimäthern mit Aminocarbonsäuren Kondensationsprodukte entstehen, die durch Abspaltung von Wasser z. B. in bicyclische 4-Oxo-tetrahydropyrimidine übergeführt werden können.

So erhält man aus dem ϵ -Caprolactimäther **1** und β -Alanin die Amidin-carbonsäure **2**, die durch Kondensation in das bicyclische Derivat **3a** übergeht.



Die Wasserabspaltung wird durch azeotrope Destillation mit *o*-Dichlorbenzol erreicht oder besser durch Erhitzen der Carbonsäure **2** im Hochvakuum auf über 200°, wobei **3a** als farbloses Öl übergeht²⁾.

Profft und *Becker*³⁾ zeigten später, daß die Kondensation nur in wenigen Fällen durchgeführt werden kann, da sich substituierte Amidin-*N*-[β -propionsäure]-Derivate (aus substituierten β -Amino-carbonsäuren) bei den erforderlichen hohen Tempera-

*) Teilweise vorgetragen auf der GDCh-Hauptversammlung in Hamburg am 18. September 1969.

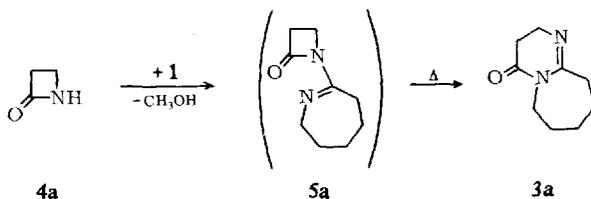
¹⁾ Als 1. Mitteilung soll gelten: *D. Bormann*, Liebigs Ann. Chem. **725**, 124 (1969).

²⁾ *S. Petersen* und *E. Tietze*, Liebigs Ann. Chem. **623**, 166 (1959).

³⁾ *E. Profft* und *F. J. Becker*, J. prakt. Chem. (4), **30**, 18 (1965).

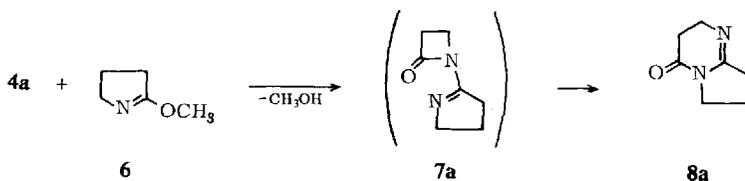
turen zersetzen. Um die Wasserabspaltung aus **2** und die damit verbundenen hohen Temperaturen zu umgehen, untersuchten wir, ob die formal inneren Anhydride der β -Amino-carbonsäuren, die β -Lactame (Azetidinone-(2)), zu gleichen Umsetzungsprodukten führen.

Erhitzt man die Stammverbindung der Reihe, das Azetidinon-(2) (**4a**)⁴⁾, mit ϵ -Caprolactimäther (**1**), so wird bei 130–150° Methanol abgespalten. Man erhält jedoch nicht das zunächst erwartete *N*-Tetrahydroazepinyl-azetidinon **5a**, sondern sogleich das mit **3a**²⁾ identische Produkt.



Die Bildung von **3a** deutet darauf hin, daß sich das Zwischenprodukt **5a** wie ein acyliertes Azetidinon-(2) verhält, das intramolekular durch den basischen Stickstoff des ankondensierten Siebenrings gespalten worden ist. Andererseits gehört die an der Umlagerung beteiligte Gruppierung zu den acylierten Amidinen, von denen bekannt ist, daß sie sich thermisch umlagern⁵⁾.

Mit dem γ -Butyrolactimäther **6** erhält man das bicyclische Produkt **8a**. Auch in diesem Fall läßt sich das *N*-Pyrrolinyl-azetidinon-(2) **7a** nicht isolieren.



Um den Reaktionsverlauf der Bildung von **3a** und **8a** zu klären, versuchten wir, die offenbar sehr reaktiven Zwischenprodukte **5** und **7** durch Verwendung anderer Azetidinone abzufangen.

Die Leichtigkeit, mit der ein Azetidinon-Ring durch Basen an der N–CO-Bindung gespalten wird, hängt stark von der Zahl und der Stellung seiner Substituenten an C-3 und C-4 ab^{6,4)}.

Viele derartig substituierte Azetidinone sind nach der *Grafschen* Reaktion⁷⁾ aus Olefinen und *N*-Chlor-sulfonylisocyanat leicht zugänglich.

Umsetzung von Lactimäthern mit niedrig substituierten Azetidinonen-(2)

Überträgt man die aufgefundene Reaktion der Azetidinone mit Lactimäthern auf die 4-mono-, 3,4-di- oder 3,3-disubstituierten Azetidinone **4b–f**, so beobachtet man,

4) H. Bestian, *Angew. Chem.* **80**, 304, 307 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 278 (1968).

5) H. L. Wheeler, T. B. Johnson und D. F. McFarland, *J. Amer. chem. Soc.* **25**, 790 (1903).

6) R. Graf, G. Lohaus, K. Börner, E. Schmidt und H. Bestian, *Angew. Chem.* **74**, 523 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 481 (1962).

7) R. Graf, *Liebigs Ann. Chem.* **661**, 111 (1963).

Die Konstitutionen **5g**, **h**, **7g**, **h** und **10** werden durch die IR- und NMR-Spektren gesichert. In den IR-Spektren (Tab. 1) erkennt man die Azetidinon-Carbonylbande bei etwa 5.70μ ($1754/\text{cm}$) und die $\text{C}=\text{N}$ -Bande der substituierenden Ringe, deren Frequenz stark von der Ringgröße abhängt.

Die NMR-Spektren (Tab. 2) zeigen neben den Signalen, die den ehemaligen Lactimäthern zuzuordnen sind, die beiden Singulets der Azetidinon-Ringe.

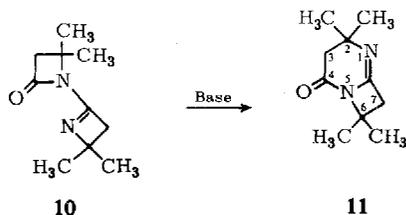
Thermische Umlagerung der dicyclischen Derivate in die bicyclischen Produkte

Die erhaltenen dicyclischen Azetidinone **5g**, **h** und **7g**, **h** gehen beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in die entsprechenden bicyclischen Verbindungen **3g**, **h** und **8g**, **h** über. Im Fall der Dimethylderivate benötigt man $180\text{--}200^\circ$, im Fall der Tetramethylderivate $280\text{--}300^\circ$. Die Umsetzung läßt sich natürlich auch als Eintopfreaktion durchführen, indem man nach der Kondensation bei etwa 130° auf die erforderlichen Umlagerungstemperaturen erhitzt.

Basenkatalysierte Umlagerung der dicyclischen Derivate in die bicyclischen Produkte

Zu unserer Überraschung lagerte sich sauberes Azetinylazetidinon **10** thermisch nicht zum bicyclischen Produkt **11** um. Beim Erhitzen von **10** entstehen Zersetzungsprodukte, auf die hier nicht eingegangen werden soll.

Da frühere Ansätze, die längere Zeit über Natronlauge gestanden hatten, das Umlagerungsprodukt **11** geliefert hatten, mußte eine basenkatalysierte Umlagerung stattgefunden haben. Tatsächlich lagert sich **10** in Gegenwart von Basen glatt und in Ausbeuten von über 80% zu **11** um.



11 zeigt im IR-Spektrum die Carbonylbande bei 5.92μ ($1689/\text{cm}$) und die $\text{C}=\text{N}$ -Bande bei 5.79μ ($1727/\text{cm}$).

Die Umlagerung verläuft in Methylenechlorid. Als Basen können geringe Mengen KOH , NaOH oder methanolische Methylatlösung zugegeben werden, die in einer mild exothermen Reaktion die Bildung von **11** katalysieren.

Diese Umlagerung läßt sich auch bei den anderen dicyclischen Azetidinonderivaten **5g**, **h** und **7g**, **h** unter den gleichen Bedingungen durchführen.

Besonders überraschend verläuft die Reaktion bei den Tetramethylderivaten **5h** und **7h**, die thermisch erst nach längerem Erhitzen auf $280\text{--}300^\circ$ in die entsprechenden Bicyclen **3h** und **8h** überführbar sind, während sich in Gegenwart von Methylat in Methylenechlorid die gleichen Produkte **3h** und **8h** in mild exothermer Reaktion bilden.

Da bisher keine Zwischenprodukte bei der basenkatalysierten Umlagerung der dicyclischen Azetidinone in die bicyclischen Derivate isoliert werden konnten, sollen noch keine Aussagen über den Mechanismus gemacht werden.

Die basenkatalysierte und die thermische Umlagerung der dicyclischen Azetidinone **5**, **7** und **10** zu den bicyclischen 4-Oxo-tetrahydropyrimidinen **3**, **8** und **11** beweisen, daß **5**, **7** und **10** als Zwischenprodukte bei der Reaktion von Lactimäthern mit Azetidinonen gebildet werden.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi bestimmt und sind unkorrigiert. Die Siedepunkte wurden in normalen Destillationen ermittelt und sind ebenfalls unkorrigiert. Die Substanzen wurden zur Analyse im Hochvakuum getrocknet.

Die IR-Spektren wurden mit einem Infracord 137 der Firma Perkin-Elmer in CH_2Cl_2 -Lösung gemessen, die NMR-Spektren in CDCl_3 -Lösung mit einem A-60-Gerät der Firma Varian aufgenommen.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung bicyclischer 4-Oxo-tetrahydropyrimidine **3** und **8**

Variante A: Eine Mischung von 1.1 Mol *Lactimäther* und 1 Mol *Azetidinon* wird unter Stickstoff bei 130° gerührt, bis die berechnete Menge Alkohol herausdestilliert ist (1–4 Stdn.). Anschließend wird das Reaktionsprodukt destilliert (A_1) oder umkristallisiert (A_2).

Variante B: Eine Mischung von 1.1 Mol *Lactimäther* und 1 Mol *Azetidinon* wird unter Stickstoff 3 Stdn. bei 130° und anschließend 2 Stdn. bei 180 – 200° gerührt, wobei die berechnete Menge Alkohol herausdestilliert. Anschließend wird das Reaktionsprodukt durch Destillation gereinigt.

4.4-Dimethyl-1-[4.5.6.7-tetrahydro-3H-azepinyl-(2)]-azetidinon-(2) (**5g**): Eine Mischung von 150 g ϵ -Caprolactimmethyläther (**1**) (1.18 Mol) und 99 g (1 Mol) *4.4-Dimethyl-azetidinon-(2)* (**4g**) wird 2 Stdn. auf 130° erhitzt, wobei 32 ccm Methanol übergehen. Zur Reinigung wird im Säbelkolben o. ä. destilliert: 162.9 g (83.3%) **5g**, farbloses Öl vom Sdp.₁ 82 – 85° , das bald kristallisiert. Zur Analyse wurde eine Probe aus Hexan umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 87 – 88° .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (194.3) Ber. C 68.00 H 9.33 N 14.42 Gef. C 68.1 H 9.5 N 14.5

3.3.4.4-Tetramethyl-1-[4.5.6.7-tetrahydro-3H-azepinyl-(2)]-azetidinon-(2) (**5h**): Eine Mischung aus 19 g ϵ -Caprolactimmethyläther (**1**) (0.15 Mol) und 12.7 g (0.1 Mol) *3.3.4.4-Tetramethyl-azetidinon-(2)* (**4h**) wird 3 Stdn. auf 140° erhitzt, wobei 3.2 ccm Methanol abgetrennt werden. Zur Reinigung wird destilliert: 17.4 g (79%) **5h**, farbloses Öl vom Sdp._{0.4} 92° , das rasch kristallisiert. Zur Analyse wurde eine Probe aus Hexan umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 73 – 74° .

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (222.3) Ber. C 70.20 H 9.97 N 12.62 Gef. C 70.3 H 10.0 N 12.6

4.4-Dimethyl-1-[Δ¹-pyrrolinyl-(2)]-azetidinon-(2) (**7g**): Dargestellt analog **5g** bei einer Reaktionszeit von 5 Stdn. in 86proz. Ausb. als farbloses Öl vom Sdp._{1.5} 75 – 80° , das spontan kristallisiert. Zur Analyse wurde aus Hexan umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 63 – 64° .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (166.2) Ber. C 65.06 H 8.50 N 16.85 Gef. C 65.3 H 8.6 N 16.9

Tab. 3. Dargestellte Bicyclen 3 und 8

Verbindung	Verfahren (% Ausb.)	Sdp./Torr, (n_D^{20}) Schmp./Umkrist. aus	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H N
3a 4-Oxo-2.3.4.6.7.8.9.10-octahydro-pyrimido[1.2-a]azepin	B (90)	90–92°/1 35° (Lit. ²⁾ ; 35°)	C ₉ H ₁₄ N ₂ O (166.2)	Ber. 65.04 8.49 16.86 Gef. 64.8 8.3 16.7
3b 2-Methyl-	B (88)	86–87°/0.2 50–51°/Hexan	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O (180.3)	Ber. 66.66 8.95 15.54 Gef. 66.7 9.1 15.5
3c 2-Vinyl-	A ₁ (85)	120°/1.5 (1.5300)	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O (192.3)	Ber. 68.73 8.39 14.57 Gef. 68.6 8.3 14.7
3d 2-Phenyl-	A ₂ (81)	71–72°/Benzol/Cyclo- hexan (Lit. ³⁾ ; 72°)	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O (242.3)	Ber. 74.36 7.49 11.56 Gef. 74.6 7.5 11.3
3e 2.3- <i>trans</i> -Dimethyl-	B (91)	96–97°/0.3 (1.5100)	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O (194.3)	Ber. 68.00 9.33 14.42 Gef. 68.0 9.5 14.8
3f 3.3-Dimethyl-	B (86)	105°/1 (1.5076) Schmp. 35–36°	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O (194.3)	Ber. 68.00 9.33 14.42 Gef. 68.1 9.3 14.8
3g 2.2-Dimethyl-	B (90)	94–96°/Hexan	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O (194.3)	Ber. 68.00 9.33 14.42 Gef. 67.8 9.4 14.5
3i 12-Oxo-1.2.3.4.4a.6.7.8.9.10.12.- 12a-dodecahydro-azepino[2.1-b]- chinazolin	B (81)	80–81°/Hexan	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O (220.3)	Ber. 70.87 9.15 12.72 Gef. 70.9 9.1 12.8
8a 4-Oxo-2.3.4.6.7.8-hexahydro- pyrrolo[1.2-a]pyrimidin	B (82)	108°/0.7 (1.5290)	C ₇ H ₁₀ N ₂ O (138.2)	Ber. 60.84 7.29 20.27 Gef. 60.4 7.4 20.3
8b 2-Methyl-	B ¹⁰⁾ (88)	74–76°/0.2 (1.5180)	C ₈ H ₁₂ N ₂ O (152.2)	Ber. 63.14 7.95 18.41 Gef. 62.7 8.0 18.5
8c 2-Vinyl-	A ₁ (61)	96–97°/0.15 (1.5320)	C ₉ H ₁₂ N ₂ O (164.2)	Ber. 65.83 7.37 17.06 Gef. 65.6 7.5 17.1
8d 2-Phenyl-	A ₂ ¹⁰⁾ (83)	93–94°/Cyclohexan	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O (214.3)	Ber. 72.80 6.58 13.07 Gef. 72.8 6.7 13.2
8e 2.3- <i>trans</i> -Dimethyl-	B (85)	86–87°/0.3 (1.5110)	C ₉ H ₁₄ N ₂ O (166.2)	Ber. 65.04 8.49 16.86 Gef. 65.0 8.5 17.1
8g 2.2-Dimethyl-	B (75)	87°/1.0 (1.5080)	C ₉ H ₁₄ N ₂ O (166.2)	Ber. 65.04 8.49 16.86 Gef. 64.9 8.4 17.0

3.3.4.4-Tetramethyl-1-[Δ^1 -pyrrolinyl-(2)]-azetidion-(2) (**7h**): **7h** erhält man unter den gleichen Bedingungen wie **5h** zu 91% als farbloses Öl vom Sdp._{0.6} 88–92°. n_D^{20} 1.4950.

C₁₁H₁₈N₂O (194.3) Ber. C 68.00 H 9.33 N 14.42 Gef. C 67.8 H 9.6 N 14.3

4.4-Dimethyl-1-[4.4-dimethyl- Δ^1 -azetidinyl-(2)]-azetidion-(2) (**10**): Eine Mischung aus 113 g (1 Mol) 2-Methoxy-4.4-dimethyl- Δ^1 -azetin (**9**) und 39.6 g (0.4 Mol) 4.4-Dimethyl-azetidion-(2) (**4g**) wird 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei über eine Kolonne (10 cm, angeätzte Raschigringe) 9 ccm Methanol abgeschieden werden. Nach Abdestillieren des überschüssigen **9** wird der Rückstand in 50 ccm CH₂Cl₂ aufgenommen und bei 5° mit 33proz. Natronlauge das nicht umgesetzte **4g** abgetrennt. Nach 30 Min. bei 5° wird filtriert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und destilliert: 28.3 g (44%) **10**, farbloses Öl vom Sdp.₁₀ 103°, das z. T. schon im Kühler erstarrt. Zur Analyse wurde aus Hexan umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 70°.

C₁₀H₁₆N₂O (180.2) Ber. C 66.66 H 8.95 N 15.54 Gef. C 66.4 H 9.0 N 15.6

4-Oxo-2.2-dimethyl-2.3.4.6.7.8.9.10-octahydro-pyrimido[1.2-a]azepin (**3g**) aus **5g** (thermisch): 50 g **5g** werden zum Schmelzen gebracht und 2 Stdn. unter N₂ bei 180° gerührt. Die Reaktionsmischung färbt sich hellgelb. Das noch flüssige, etwa 100° heiße Öl wird in Hexan eingetragen und umkristallisiert. 48 g (96%) farblose Nadeln vom Schmp. 95–96°, nach IR-Spektrum und Misch-Schmp. identisch mit dem Produkt **3g** nach Verfahren B.

¹⁰⁾ A. Étienne, A. Le Berre und Ch. Renault, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. C **262**, 365 (1966), isolierten diese Produkte bei der Umsetzung von γ -Butyrolactimäther mit den entsprechenden β -Amino-carbonsäureestern in Xylol.

8b als Hydrochlorid, Schmp. 261°, **8d** Schmp. 93°.

4-Oxo-2.2.3.3-tetramethyl-2.3.4.6.7.8.9.10-octahydro-pyrimido[1.2-a]azepin (3h) aus 5h (thermisch): Eine Mischung aus 7.0 g (55 mMol) ϵ -Caprolactimmethyläther (**1**) und 6.35 g (50 mMol) 3.3.4.4-Tetramethyl-azetidinon-(2) (**4h**) wird 3 Stdn. auf 160° erhitzt, wobei 2 ccm Methanol herausdestillieren. Das IR-Spektrum zeigt die Bildung von **5h** an, das zur Umlagerung unter N₂ 1 Stde. auf 300° erhitzt wird. Beim Abkühlen erscheint **3h** in bräunlichen Kristallen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Hexan erhält man 7.5 g (68%) **3h** als farblose Nadeln vom Schmp. 128–130°.

C₁₃H₂₂N₂O (222.3) Ber. C 70.20 H 9.97 N 12.62 Gef. C 70.0 H 9.8 N 13.0

4-Oxo-2.2-dimethyl-2.3.4.6.7.8-hexahydro-pyrrolo[1.2-a]pyrimidin (8g) aus 7g (thermisch): **8g** erhält man in 85proz. Ausb., wenn man **7g** unter N₂ 2 Stdn. auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist mit **8g** (nach Verfahren B gewonnen) identisch (Sdp., IR).

4-Oxo-2.2.3.3-tetramethyl-2.3.4.6.7.8-hexahydro-pyrrolo[1.2-a]pyrimidin (8h) aus 7h (thermisch): 15 g dicyclisches Azetidinon **7h** werden unter N₂ 3 Stdn. bei 280–300° gerührt, wobei die Reaktionsmischung anfänglich stark schäumt. Bei der anschließenden Destillation gehen 11.4 g (76%) **8h** als farbloses Öl vom Sdp._{2,1} 97° über, n_D^{20} 1.4980.

C₁₁H₁₈N₂O (194.3) Ber. C 68.00 H 9.33 N 14.42 Gef. C 67.8 H 9.4 N 14.3

Basenkatalysierte Umlagerungen

3g aus 5g: Eine Lösung von 10 g Azetidinon-Derivat **5g** in 50 ccm Methylenchlorid wird unter Rühren mit 2.5 ccm 5 m methanol. Natriummethylat-Lösung versetzt, wobei die Temperatur rasch steigt und die Reaktionsmischung kurze Zeit unter Rückfluß kocht. Nach 20 Min. wird sie mit Wasser geschüttelt, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand liefert aus Hexan 9.0 g (90%) farblose Nadeln vom Schmp. 94–96°, nach IR, Schmp. und Misch-Schmp. (94–96°) identisch mit dem Produkt der thermischen Umlagerung.

3h aus 5h: 10 g des Tetramethylazetidinon-Derivats **5h** in 50 ccm Methylenchlorid werden unter Rühren mit 3 ccm 5 m methanol. Natriummethylat-Lösung versetzt. Im Verlauf von 30 Min. steigt die Temperatur langsam bis auf etwa 30°. Nach 1 Stde. wird mit Wasser gewaschen, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. 9.2 g (92%) **3h**, farblose Kristalle vom Schmp. 129–131°, nach IR, Schmp. und Misch-Schmp. (129–131°) identisch mit dem Produkt der thermischen Umlagerung.

8g, h aus 7g, h: Setzt man die Pyrrolinyl-azetidinone **7g, h** anstelle von **5g, h** ein, so erhält man unter den gleichen Bedingungen in Ausbeuten von 90% die umgelagerten Produkte **8g, h**.

4-Oxo-2.2.6.6-tetramethyl-3.4.6.7-tetrahydro-2H-azeto[1.2-a]pyrimidin (11) aus 10: 18 g **10** in 100 ccm Methylenchlorid werden unter Rühren mit 5 ccm 5 m methanol. Natriummethylat-Lösung versetzt, wobei nach anfänglicher Trübung die Reaktionsmischung plötzlich klar wird und kurze Zeit siedet. Nach 20 Min. wird sie mit Wasser gewaschen, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und der ölige, bisweilen auch kristalline Rückstand aus Hexan umkristallisiert: 14.9 g (83%) **11**, farblose Kristalle vom Schmp. 80–81°.

C₁₀H₁₆N₂O (180.2) Ber. C 66.66 H 8.95 N 15.54 Gef. C 66.5 H 8.8 N 15.8

Die gleiche Umlagerung erzielt man, wenn man z. B. 10 g **10** in 80 ccm Methylenchlorid löst und 2.5 g KOH-Pulver zufügt. Nach anfänglicher Erwärmung wird nach 2 Stdn. filtriert und der Rückstand umkristallisiert. 8.4 g (84%) **11**, nach IR, Schmp. (79–81°) und Misch-Schmp. (79–81°) identisch mit dem Produkt der Methylat-Umlagerung.

[20/70]