

Prof. Dr. M. Beller
Anorganisch-chemisches Institut
Technische Universität München
85747 Garching

München, den 25.02.1997

Abschlußbericht FORKAT I-Phase Projekt B5: **Hochleistungskatalysatoren für CC-Kupplungsprozesse**

1. Einleitung und Stand der Technik

Sich industriell entwickelnde Schwellenländer drängen mit bekannten Produktionsverfahren, aber unter nicht vergleichbaren Rahmenbedingungen, auf den Markt der klassischen Feinchemikalien. Durch die veränderten Wettbewerbsbedingungen ist dieser Bereich in den westlichen Industrienationen in eine tiefe strukturelle Krise geraten. Das führte bereits zur Einstellung von Produktionsstandorten in Europa und damit zum Verlust von zahlreichen Arbeitsplätzen.

Der homogenen Katalyse kommt als Schlüsseltechnologie eine besondere Rolle bei der Sicherung bestehender Marktanteile zu. Dabei trägt sie durch innovative Verfahren mit ökologischen und ökonomischen Vorteilen und durch die Entwicklung neuer Produkte zur Sicherung bestehender und zur Schaffung neuer Arbeitsplätze bei. Katalysatoren nehmen durch Erschließen neuer Reaktionswege oder Realisierung verbesserter Selektivitäten (Chemo-, Regio- und Stereoselektivitäten) eine Schlüsselrolle für die Darstellung komplexer Synthesebausteine, aber auch strukturell einfacher, technisch wichtiger Zwischenprodukte ein. Insbesondere palladium-katalysierte Verfahren sind dabei sowohl für den Synthesechemiker im Labor als auch für den Industriechemiker interessant. Die Qualität der verwendeten Katalysatoren, charakterisiert durch *Turn Over Zahlen (TON)* und *Turn Over Frequenzen (TOF)*, genügt gerade im Falle der palladium-katalysierten Reaktionen in der Regel nicht technischen Ansprüchen ($TON > 10.000$; $TOF > 300 \text{ h}^{-1}$) und macht die entsprechenden Verfahren aufgrund der verwendeten Katalysatormengen und/oder -selektivitäten bisher unwirtschaftlich.

Vor diesem Hintergrund war es Ziel unseres FORKAT-Forschungsprojektes, homogene Palladiumkatalysatoren für CC-Kupplungsreaktionen weiterzuentwickeln. Ausgangspunkt waren dabei die von uns in einer Kooperation zwischen Industrie (Hoechst AG) und Hochschule (Prof. *Herrmann*, TU-München) als katalytisch äußerst aktiv erkannte Verbindungsklasse der cyclometallierten Phosphan-Palladium-Komplexe (Abbildung 1) [1].

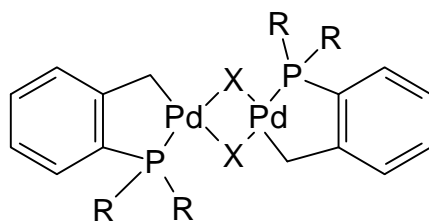
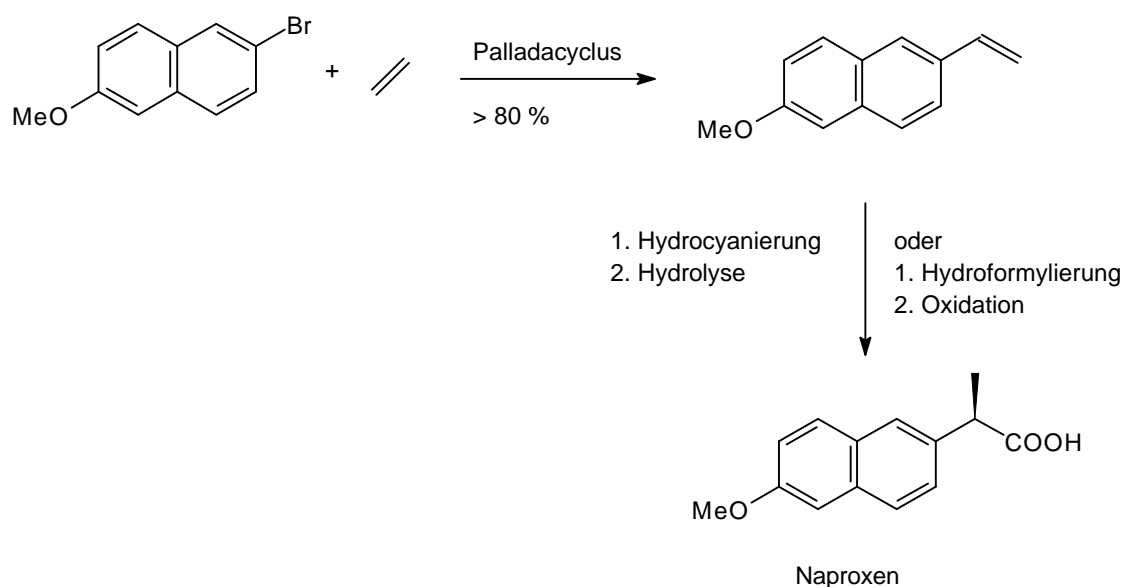


Abbildung 1: Palladacyclen, X = OAc, Br etc., R = Aryl, **1**: R = *o*-Tolyl, X = OAc.

2. Ergebnisse

Im Rahmen unseres Projektes konnten wir zeigen, daß strukturell definierte Palladacyclen bei Kupplungsreaktionen von Aryl-X-Derivaten mit Olefinen im Vergleich zu bekannten Palladium(0)-Phosphan-Komplexen vorteilhaft sind. Generell ist die Katalysatorproduktivität um einen Faktor 2 bis 10 besser. Eines unserer primären Ziele bei Antragstellung war die Synthese substituierter Styrole, die als Zwischenprodukte bedeutsam sind. Dazu war es notwendig, Heck-Reaktionen [2] mit Ethylen als Olefinkomponente unter Druck durchzuführen. Problematisch bei dieser Art von Heck-Reaktion ist jedoch die doppelte Arylierung, da die primär gebildeten Styrolderivate, die selbst sehr reaktive Olefine darstellen (s.u.), in einem weiteren Schritt aryliert werden [3]. Durch den Einsatz von Palladacyclen als Katalysatoren konnte durch geeignete Wahl der Bedingungen eine doppelte Arylierung unterdrückt werden! Damit sind erstmals auf einfachem Weg unterschiedlich substituierte Styrolderivate in guten Ausbeuten bei gleichzeitig technisch vernünftigen Katalysatorproduktivitäten zugänglich. Am Beispiel der industriell interessantesten Umsetzung von 2-Brom-6-methoxynaphthalin mit Ethylen wurde die neue Reaktion systematisch untersucht. Das auf diese Weise einfach darstellbare 2-Vinyl-6-methoxynaphthalin ist die Schlüsselkomponente einer neuen Syntheseroute für Naproxen (Schema 1). Naproxen gehört zur Klasse der chemisch verwandten α -Arylpropionsäuren, die für die Behandlung von leichten

bis mittleren Schmerzen und in der Rheumatherapie z.T. als rezeptfreie Medikamente auf dem Markt sind. Der derzeitige Umsatz für Naproxen als Pharmapräparat liegt deutlich über 1 Mrd. US \$! In Zusammenarbeit mit dem Industriepartner Hoechst wurde unsere neue Syntheseroute für das Naproxenzwischenprodukt optimiert und bis in den 10 kg-Maßstab erfolgreich upgescaled. Neben außergewöhnlich hohen Katalysatorkennzahlen (TON > 10.000; TOF > 500 h⁻¹) zeichnet sich die Synthese durch hohe Selektivität für das monoarylierte Produkt aus.



Schema 1. Eine neue, technisch interessante Syntheseroute für Naproxen.

Neben Naproxen sollten auch verwandte Arylpropionsäuren wie Ibuprofen, Flurbiprofen und Ketoprofen nach dieser Methode darstellbar sein.

Um die Leistungsfähigkeit des vorgestellten Katalysatorsystems (Palladacyclus, DMAc, NaOAc, 135 - 140 °C) zu ermitteln, wurden in einem breiten Screening zahlreiche Experimente mit den unterschiedlichsten Aromaten und einfachen (monosubstituierten) Olefinen durchgeführt [4]. Exemplarisch seien hier Umsetzungen mit Styrolderivaten vorgestellt (Tabelle 1). Tabelle 1 zeigt, daß für aktivierte Bromaromaten herausragende Katalysatoraktivitäten erstmalig auch mit klassischen Katalysatoren erreicht werden. Damit wird klar, daß auch die Reaktionsparameter und die verwendeten Edukte von außerordentlicher Bedeutung für die Katalysatorproduktivität sind.

So konnten wir im FORKAT-Projekt erstmals zeigen, daß mit klassischen Katalysatoren (Pd(OAc)₂ / 2PPh₃) **Umsatzzahlen von bis zu 1.000.000** bei bestimmten Heck-Reaktionen

erreichbar sind. Diese Produktivitäten übertreffen die bekannten Literaturwerte um mindestens eine Zehnerpotenz. Damit genügen die Umsatzzahlen technischen Ansprüchen!

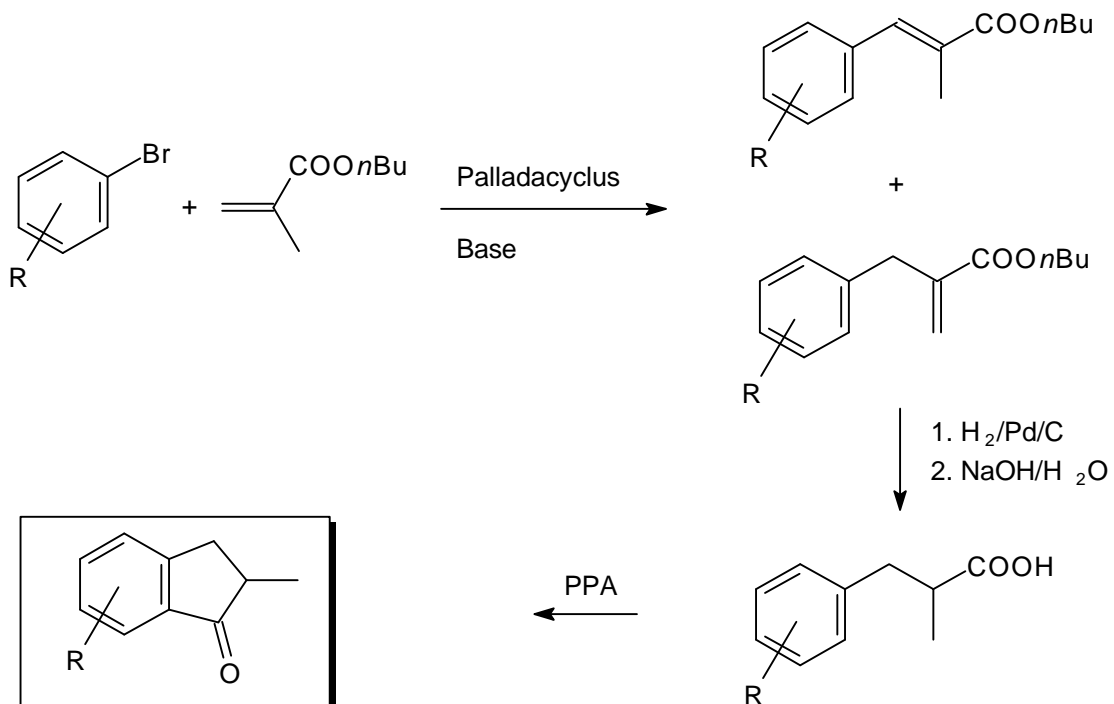
Tabelle 1. Heck-Olefinierung einfacher Olefine mit Palladacyclen-Katalysatoren.

| Nr | Olefin | Aromat | Katalysator (mol% Pd) | Additiv (mol%) | Zeit [h] | Prdukt(e) (Ausbeute [%]) | Umsatzzahl (TON) [mol Produkt/mol Pd] |
|----|-----------------|--------------------|-------------------------------------|---------------------------|-------------|---|---|
| 1 | Styrol | 4-Bromacetophenon | 1 (0.1) | --- | 24 | (<i>E</i>)-4-Acetylstilben (89) ^{a)} | 890 |
| 2 | | | 1 (0.0001) | --- | 72 | (<i>E</i>)-4-Acetylstilben (49) ^{a)} | 490000 |
| 3 | | | Pd(OAc)₂ (0.0001) | --- | 72 | (<i>E</i>)-4-Acetylstilben (56) ^{a)} | 560000 |
| 4 | | | Pd(OAc)₂ (0.0001) | PPh ₃ (0.0002) | 72 | (<i>E</i>)-4-Acetylstilben (94) ^{a)} | 940000 |
| 5 | | 4-Bromfluorbenzol | 1 (0.1) | --- | 25 | (<i>E</i>)-4-Fluorstilben (93) ^{a)} | 930 |
| 6 | | | 1 (0.0001) | --- | 72 | (<i>E</i>)-4-Fluorstilben (36) ^{a)} | 360000 |
| 7 | | 4-Bromchlorbenzol | 1 (0.0001) | --- | 72 | (<i>E</i>)-4-Chlorstilben (41) ^{a)} | 410000 |
| 8 | | Brombenzol | 1 (0.1) | --- | 26 | (<i>E</i>)-Stilben (77) ^{a)} | 770 |
| 9 | | | 1 (0.0001) | --- | 72 | (<i>E</i>)-Stilben (29) ^{a)} | 290000 |
| 10 | | 3-Bromtoluol | 1 (0.1) | --- | 30 | (<i>E</i>)-3-Methylstilben (62) ^{b)} | 620 |
| 11 | | 4-Bromanisol | 1 (0.1) | --- | 30 | (<i>E</i>)-4-Methoxystilben (69) ^{a)} | 690 |
| 12 | | | 1 (0.0001) | --- | 72 | (<i>E</i>)-4-Methoxystilben (22) ^{a)} | 220000 |
| 13 | | | Pd(OAc)₂ (0.0001) | PPh ₃ (0.0002) | 72 | (<i>E</i>)-4-Methoxystilben (16) ^{a)} | 160000 |
| 14 | | 4-Chloracetophenon | 1 (0.001) | --- | 69 | (<i>E</i>)-4-Acetylstilben (32) ^{a)} | 32000 |
| 15 | 4-Fluorstyrol | | 1 (0.1) | --- | 30 | (<i>E</i>)-4-Fluor-4'-methoxystilben (85) ^{a)} | 850 |
| 16 | 4-Methoxystyrol | | 1 (0.1) | --- | 30 | (<i>E</i>)-4,4'-Bismethoxystilben (30) ^{a)} | 300 |

^{a)} Isoliert durch Kristallisation. ^{b)} Isoliert durch Säulenchromatographie.

Die verbesserte katalytische Aktivität der Palladacyclen zeigt sich bei deaktivierten Aromaten wie Bromanisol oder Chloraromaten. In beiden Fällen werden unter Verwendung der neuen Katalysatorgeneration die Umsatzzahlen bekannter Katalysatoren um etwa den Faktor zwei übertroffen. Selbst für die technisch interessanten - da weit verbreiteten und billigen - **Chloraromaten** werden **erstmalig industriell interessante Umsatzzahlen von bis zu 50000** erreicht (Beispiel 14).

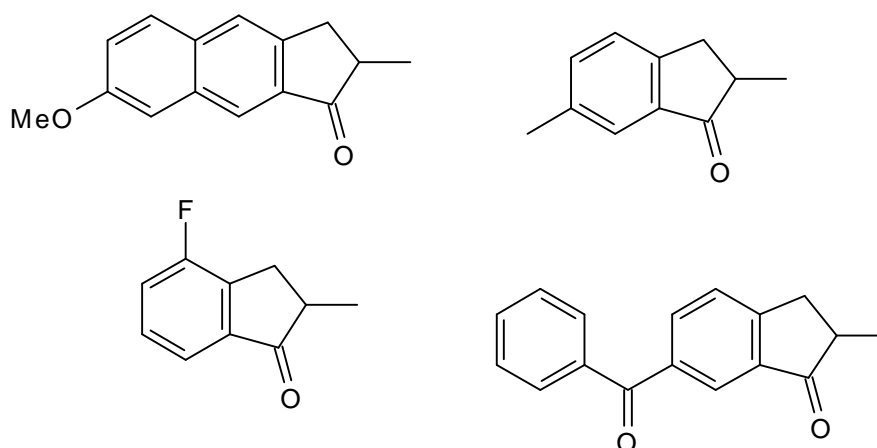
Einen zusätzlichen Schwerpunkt im Bereich der Anwendung von Heck-Olefinierungen stellte die Erarbeitung einer praktikablen Syntheseroute für 2-Methylindanone (Schema 2) dar. Diese Verbindungsklasse wird zukünftig in vermehrtem Umfang industriell hergestellt werden, da substituierte 2-Alkylindanone Zwischenprodukte für die neuen Metallocen-Katalysatoren (Polyolefin-Katalysatoren) [5] darstellen und als Pharmazwischenprodukt [6] bereits verwendet werden.



Schema 2. Neue Synthesestrategie zur Darstellung unterschiedlich substituierter 2-Methylindanone.

Die vierstufige Reaktionssequenz wird durch eine Heck-Reaktion von Arylhalogeniden mit Methacrylsäurebutylester eingeleitet. Das erhaltene Isomerengemisch wird hydriert und der Ester ohne Isolierung verseift. Die freie Carbonsäure wird abschließend klassisch durch Polyphosphorsäure zum 2-Methylindanon cyclisiert. Gegenüber bekannten Synthesen

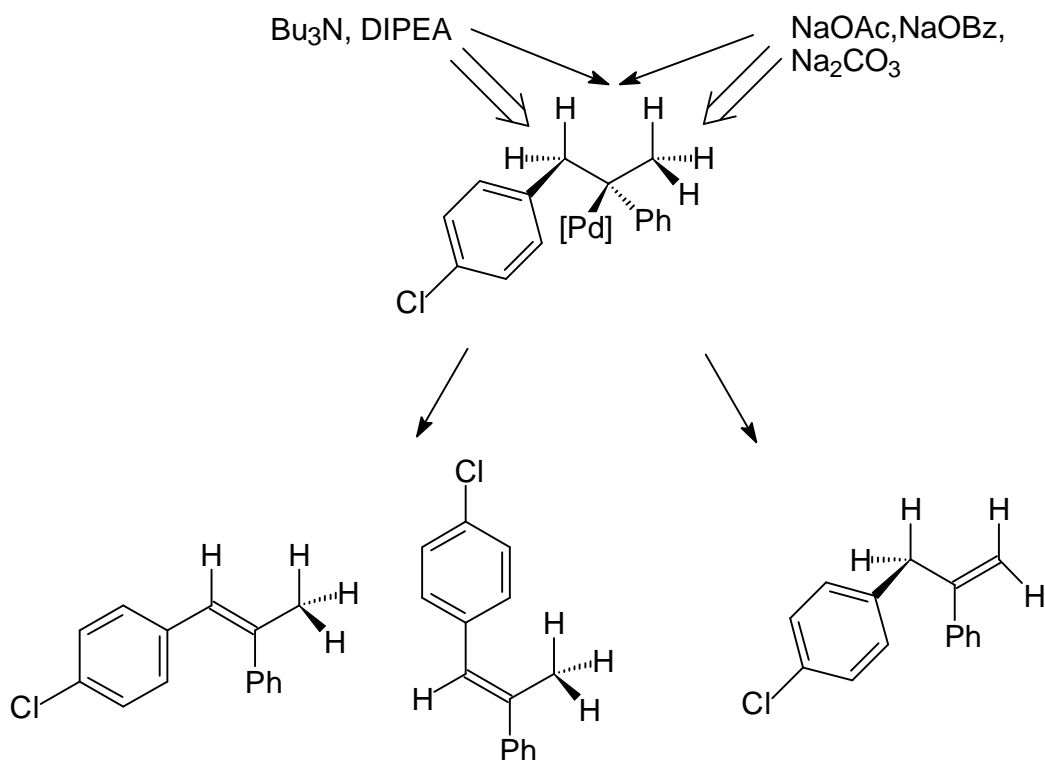
derartiger Verbindungen (meist über Friedel-Crafts-Reaktionen) zeichnet sich die neue Syntheseroute durch milde Bedingungen und hohe Selektivitäten aus. In Kooperation mit dem Industriepartner Hoechst wurde am Beispiel der Herstellung von 4-Fluor-2-methylindanon gezeigt, daß die Synthese auch im 100 g Maßstab mit einer Gesamtausbeute von > 50 % durchführbar ist. Derzeit wird die Synthesestrategie für den Industriepartner auf weitere Derivate ausgeweitet. So ist beispielsweise ausgehend von 2-Brom-6-methoxynaphthalin das entsprechende Indanonderivat mit einer Ausbeute von 41 % zugänglich.



Schema 3. Hergestellte 2-Methylindanone

Aufbauend auf der Olefinierung mit Methacrylsäurederivaten wurden neue Heck-Reaktionen mit 1,1-disubstituierten Olefinen entwickelt. Ein Blick in die Literatur zeigt, daß derartige Reaktionen in der Vergangenheit bemerkenswert wenig untersucht wurden [7]. Ein Grund hierfür ist vermutlich in der Bildung verschiedener Doppelbindungsisomere zu sehen. Der nach der Insertion des Olefins gebildete Palladiumkomplex hat zwei Möglichkeiten zur β -H-Eliminierung (Schema 4). Dabei kann das gebildete terminale Olefin nochmals aryliert werden, was zur Bildung doppelt arylierter Verbindungen führt.

Es zeigte sich, daß das Isomerenverhältnis stark von der Base beeinflusst wird. Dieser Effekt wurde anhand der Kupplung von 4-Bromchlorbenzol mit α -Methylstyrol eingehend untersucht. In Tabelle 2 sind die gefundenen Isomerenverhältnisse in Abhängigkeit der verwendeten Base aufgeführt.



Schema 4. Möglichkeiten der β -H-Eliminierung bei der palladiumkatalysierten Umsetzung von 4-Bromchlorbenzol mit α -Methylstyrol.

Es zeigt sich, daß unter Verwendung von Aminen als Base, wie beispielsweise DIPEA (*N,N*-Diisopropylethylamin), das Isomenverhältnis intern / terminal auf einen Wert von 95 / 5 gesteigert werden kann. Zum Vergleich: Mit Natriumacetat beträgt das Verhältnis 35 / 65. Diese gezielte Einflußnahme auf die möglichen Isomeren war bislang nur durch Einführung von Trimethylsilylgruppen als steuernde Gruppen möglich [8]. Dies ist synthetisch wenig praktikabel und nicht immer möglich. Ein einfacher Wechsel der Base ist hingegen ohne Aufwand möglich. Diesem neuen Konzept zur Steuerung der Regiochemie bei der Heck-Reaktion mit 1,1-disubstituierten Olefinen liegt vermutlich ein Wechsel des Mechanismus bei der β -H-Eliminierung zugrunde.

Tabelle 2. Einfluß der Base auf die Produktverteilung.

The reaction scheme shows 4-bromo-1-chlorobenzene reacting with 2-methylstyrene in the presence of Pd catalyst 3 and a base. Three products are shown: an internal alkene (1-(4-chlorophenyl)-2-methylstyrene), a terminal alkene (1-(4-chlorophenyl)-1-methylstyrene), and a diene (1-(4-chlorophenyl)-1,3-butadiene).

| Nr. | Base | A ^{a)} | intern ^{b)} | terminal ^{b)} | doppelt ^{b)} | E/Z ^{b)} | TON ^{c)} |
|-----|---------------------------------|-----------------|----------------------|------------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| 1 | NaOAc | 94 % | 35 % | 61 % | 4 % | 17 | 940 |
| 2 | PhCOONa | 66 % | 37 % | 60 % | 3 % | 18 | 660 |
| 3 | Na ₂ CO ₃ | 97 % | 38 % | 57 % | 5 % | 12 | 970 |
| 4 | NaHCO ₃ | 95 % | 46 % | 50 % | 4 % | 6.7 | 950 |
| 5 | DABCO | 69 % | 53 % | 46 % | 1 % | 26 | 690 |
| 6 | 0.8 NaOAc / 0.2 DIPEA | 96 % | 61 % | 35 % | 4 % | 4.3 | 960 |
| 7 | Protonenschwamm ^{d)} | 40 % | 88 % | 12 % | - | 1.6 | 400 |
| 8 | Bu ₃ N | 66 % | 89 % | 11 % | - | 2.6 | 660 |
| 9 | DIPEA | 65 % | 95 % | 5 % | - | 2.5 | 650 |

a) Isolierte Gesamtausbeute.

b) Selektivitäten bestimmt durch NMR der isolierten Produkte.

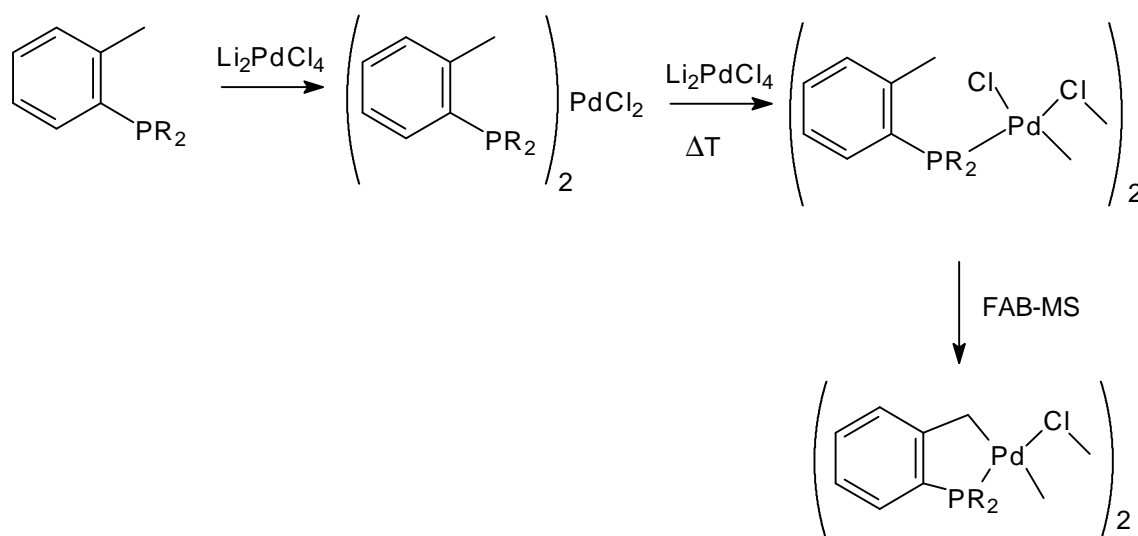
c) TON = mol (Product) / mol (Kat.).

d) 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin.

Im Bereich der Synthese neuer Palladiumkatalysatoren konnten wir bei der Synthese chiraler Palladacyclen erstmals die postulierten Intermediate der wichtigen Cyclometallierungsreaktion von *o*-Tolyl-substituierten Phosphanen isolieren und charakterisieren (Schema 5) [8].

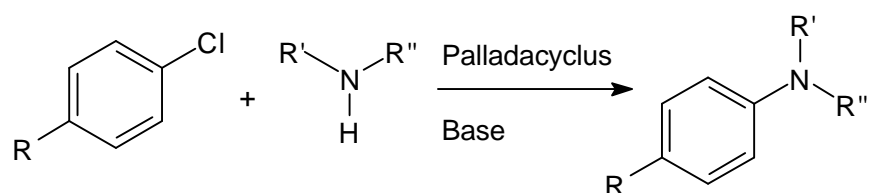
Mit dem Phosphan entsteht aus der Palladiumvorstufe (Lithiumtetrachloropalladat) zunächst ein einfaches Bis(phosphan)palladium(II)chlorid. Bei Energiezufuhr bildet sich daraus mit einem weiteren Äquivalent der Palladiumvorstufe ein chloroverbrücktes Monoaddukt des Phosphans an Palladium(II)-chlorid, welches unter den Bedingungen der FAB-MS cyclometalliert. Durch Deuterierungsexperimente konnte belegt werden, daß es sich dabei um

einen reversiblen Prozess handelt. Diese Experimente dienen somit neben den mechanistischen Erkenntnissen als Grundlage für weitere Forschungen auf dem Gebiet der CH-Aktivierung.



Schema 5: Isolierte und charakterisierte Zwischenstufen der Cyclometallierung von *o*-Tolyl-substituierten Phosphanen.

Im ursprünglichen FORKAT-Antrag (Anfang 1995) wurde bereits auf die Verwendung von Metallacyclen-Katalysatoren zur Entwicklung neuer Reaktivitäten hingewiesen. In der Tat gelang es uns kürzlich, unter Verwendung von Palladacyclen die neuentwickelte Aminierung von Bromaromaten [10] (Hartwig, Buchwald 1995) erstmals auch auf Chloraromaten auszudehnen (Schema 6) [11].



Schema 6. Palladiumkatalysierte Aminierung von Chloraromaten mittels Palladacyclen-Katalysatoren

Essentiell für den Erfolg der Reaktion ist die Verwendung von Kalium-tert.-butylat als Base. Weder Natrium- noch Lithium-tert.-butylat eignen sich als Base für die Aktivierung von Chloraromaten. Eine Steigerung der Selektivität wird durch Zusatz von Bromidionen (20 Mol% LiBr) erreicht. Bemerkenswert ist, daß selbst mit 0.1 Mol-% Palladium nahezu

quantitative Ausbeuten erreicht werden. Diese ersten Arbeiten sind für den wichtigen Bereich der C-Hetero-Kupplungen hochinteressant. Daher werden wir zukünftig verstärkt in diesem Bereich Weiterentwicklungen betreiben.

3. Zusammenfassung

Im Rahmen des vorliegenden FORKAT-Forschungsprojektes „Hochleistungskatalysatoren für CC-Kupplungsprozesse“ ist es uns gelungen, besonders effiziente Palladiumkatalysatoren für eine Reihe von technisch interessanten CC-Verknüpfungsreaktionen zu entwickeln. Zwischenproduktsynthesen für das pharmazeutisch bedeutsame Naproxen (Umsatz 1994 > 1.5 Mrd. US \$) und für Metallocenliganden wurden in Kooperation mit dem Industriepartner upgescaled und lassen sich problemlos im kg-Maßstab durchführen.

Im Rahmen von grundlegenden Arbeiten zur Aktivierung von Chloraromaten wurden in Zusammenarbeit mit anderen FORKAT-Beteiligten (Prof. Herrmann, TU München) erstmals Katalysatoraktivitäten > 10.000 beobachtet! Damit stehen zukünftig - zumindest aktivierte - Arylchloride als kostengünstige Rohstoffe für die Heck-Olefinierung zur Verfügung. Weitere technische Realisierungen von Heck Reaktionen und verwandten Methoden sind in nächster Zeit zu erwarten.

4. Literatur

[1] W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1844; M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Öfele, C. Broßmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1992; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1848.

[2] Zusammenfassungen: R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1985**; A. de Meijere, F. Meier, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379; R. F. Heck, in Trost, Fleming (Hrsg.), *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford, **1991**, Vol. 4, 833; W. Cabri, I. Candiani, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2; W.A. Herrmann in B. Cornils, W. A. Herrmann (Eds.), *Applied Homogeneous*

Catalysis, Kap. 2.8, **1996**, VCH, Weinheim; J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts - Innovations in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, UK, **1995**.

[3] A. Spencer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 258, 101.

[4] W. A. Herrmann, C. Broßmer, C.-P. Reisinger, T. H. Riermeier, K. Öfele, M. Beller, *Chem. Eu. J.* **1997**, im Druck.

[5] M. Aulbach, F. Küber, *Chemie i. u. Zeit* **1994**, 28, 197; H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255.

[6] A. Kleemann, E. Lindner, J. Engel (Eds.) *Arzneimittel*, **1987**, VCH, Weinheim.

[7] B. A. Patel, C. B. Ziegler, N. A. Cortese, J. E. Plevyak, T. C. Zebovitz, M. Terpkko, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 3903; H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 1083; A. Kasahara, T. Izumi, M. Maemura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 1021.

[8] R. Schimpf, L. F. Tietze, *Angew. Chem.* **1994**, 106 1138; A. Ricci, E. Blart, M. Comes-Franchini, G. Reginato, P. Zani, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68,679.

[9] M. Beller, T. H. Riermeier, S. Haber, H.-J. Kleiner, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1259.

[10] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1348; J. P. Wolfe, S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7215; J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1133; J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3609; M. S. Driver, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7217.

[11] M. Beller, T. H. Riermeier, C.-P. Reisinger, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1997**, im Druck.

5. Folgende Publikationen sind bisher durch die FORKAT-Förderung entstanden:

1. M. Beller, T. H. Riermeier, S. Haber, H.-J. Kleiner, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1259.

2. W. A. Herrmann, C. Broßmer, C.-P. Reisinger, T. H. Riermeier, K. Öfele, M. Beller, *Chem. Eu. J.* **1997**, im Druck.

3. M. Beller, T. H. Riermeier, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 6535.

4. M. Beller, T. H. Riermeier, *J. Organomet. Chem.* **1997**, im Druck.
5. M. Beller, T. H. Riermeier, C.-P. Reisinger, W. A. Herrmann, *Tetrahedron. Lett.* **1997**, im Druck.
6. M. Beller, T. H. Riermeier, A. Zapf, *Topics in Catalysis* **1997**, im Druck.

6. Eingebachte Kosten des Industriepartners Hoechst

6.1 Personal

| | | |
|---------|-------------------------------------|--------|
| Hoechst | 1 Doktorand (6 Monate) | 24.000 |
| | 0.2 Naturwissenschaftler (6 Monate) | 50.000 |

6.2 Verbrauchsmaterialien

| | |
|---------|-------|
| Hoechst | 8.000 |
|---------|-------|

| | |
|---------------------|---------------|
| Gesamtkosten | 82.000 |
|---------------------|---------------|