

Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Wichtige Bindungslängen: Ru1-Ru2 273.7(3), Ru1-Ru3 276.7(3), Ru2-Ru3 302.0(3), Ru1-C1 207(2), Ru2-O 211(2), Ru3-C1 246(2), Ru3-C2 227(2), C1-O 131(3), C1-C2 144(3), C2-P 181(2) pm.

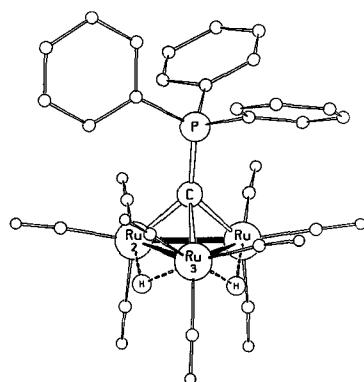


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Wichtige Bindungslängen (zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): Ru1-Ru2 271.7(1)/271.7(1), Ru2-Ru3 286.2(1)/287.3(1), Ru3-Ru1 283.3(1)/284.4(1), Ru1-C 209.9(4)/210.3(4), Ru2-C 210.0(4)/210.0(5), Ru3-C 212.0(4)/210.6(4), C-P 174.3(5)/174.4(4) pm.

[$\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}_2)$] (140 pm)^[9], und die C-O-Bindung ist auch länger (131 pm) als die in dem Acyl-verbrückten Cluster [$\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PhCH}_2\text{C}=\text{O})$] (126 pm)^[10]. Die Struktur von **2** ist vergleichsweise einfach mit einem μ_3 -verbrückenden Kohlenstoffatom und drei normalen Ru-C-Abständen (ca. 210 pm)^[11]. Ungewöhnlich an **2** ist dagegen die Tatsache, daß das Kohlenstoffatom einen Phosphanliganden trägt und deshalb als Clusterbaustein wie ein Metallatom betrachtet werden kann. Daß diese Betrachtungsweise nicht unrealistisch ist, wurde kürzlich von *Shriver et al.*^[12a] für die Substitution einer CO-Gruppe durch ein Phosphan im Cluster [$\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C} \cdot \text{CO})$][⊖] demonstriert. Auch die von *Schmidbaur et al.*^[12b] beschriebene Verbindung [$(\text{Ph}_3\text{PAu})_3(\mu_3\text{-C} \cdot \text{PMe}_3)\text{Cl}$] enthält einen Phosphan-tragenden $\mu_3\text{-C}$ Liganden.

Die Bildung von **2** vollendet die Nutzung aller vier Wasserstoffatome des Methans in der Sequenz $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_2=\text{PPh}_3 \rightarrow \mathbf{2}$. Der resultierende Cluster sollte ein nützlicher Ausgangspunkt für weiterführende organische Reaktionen sein^[13]. Was dies bedeuten kann, haben wir indirekt durch die Darstellung der Clusterverbindungen **3**^[14] und **4**^[3] gezeigt. In **3** und **4** sind die M_3C -Einheiten isoelektronisch zu der in **2**, während in der verbrückenden Gruppe die C- PPh_3 -Einheit durch die „Einschiebung“ von einer bzw. zwei CH_2 -Einheiten verändert wurde.

Eingegangen am 6. März 1990 [Z 3833]

CAS-Registry-Nummern:

1, 128165-32-2; **2**, 128165-33-3; $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, 15243-33-1; $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, 3487-44-3; $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCHO}$, 2136-75-6.

- [1] H. J. Bestmann, R. Zimmermann in: *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*, Bd. E 1, Thieme, Stuttgart 1982, S. 616.
- [2] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 907.
- [3] D. Heineke, H. Vahrenkamp, *Organometallics* 9 (1990) 1697.
- [4] 0.25 mmol $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und 0.5 mmol salzfreies $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, 25 mL THF, -20°C , Erwärmen auf Raumtemperatur in 20 min, Zugabe von 0.25 mmol $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$ zur Entfernung anionischer Nebenprodukte. Chromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1) über Kieselgel: 1. Fraktion $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, 2. Fraktion 1: 1. gelb, $F_p = 125^\circ\text{C}$ (Zers.), IR (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu} = 2090\text{W}, 2058\text{s}, 2031\text{s}, 1966\text{s} \text{cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.4\text{--}7.7$ (Phenyl-Multiplett), 2.99 (d, $J = 15.9$ Hz, P-C-H), -14.95 (s, Ru-H).
- [5] 0.05 mmol von 1, 20 mL C_6H_12 , 5 h Erhitzen unter Rückfluß; Aufarbeitung durch Chromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 (3:1) über Kieselgel ergibt **2** in der 1. Fraktion. 2: gelb, $F_p = 152^\circ\text{C}$, IR (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu} = 2096\text{m}, 2062\text{s}, 2031\text{vs}, 1977\text{m}, 1957\text{w}, 1944\text{w} \text{cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.4\text{--}7.8$ (Phenyl-Multiplett), -17.73 (s, Ru-H).
- [6] A. J. Deeming, D. Nuel, N. I. Powell, C. Whittaker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 68.
- [7] D. S. Böhle, H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
- [8] Kristalldaten: **1**: Triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, $a = 1662.8(6)$, $b = 1014.8(4)$, $c = 985.2(4)$ pm, $\alpha = 67.69(2)$, $\beta = 88.46(2)$, $\gamma = 85.88(2)^\circ$, $Z = 2$; 2510 Reflexe, $R = 0.090$. **2**: Triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, $a = 1787.7(8)$, $b = 1665.6(5)$, $c = 1044.7(3)$ pm, $\alpha = 102.82(2)$, $\beta = 99.15(2)$, $\gamma = 93.00(2)^\circ$, $Z = 4$; 8389 Reflexe, $R = 0.033$. In beiden Strukturen konnten die Hydrid-Liganden lokalisiert, aber nicht verfeinert werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54524, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] A. G. Orpen, D. Pippard, G. M. Sheldrick, K. D. Rouse, *Acta Crystallogr. B34* (1978) 2466.
- [10] B. F. G. Johnson, J. Lewis, T. I. Odiaka, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* 216 (1981) C56.
- [11] Siehe G. M. Sheldrick, J. P. Yesinowski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 873.
- [12] a) S. Ching, M. Sabat, D. F. Shriver, *Organometallics* 8 (1989) 1047. b) H. Schmidbaur, F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* 100 (1988) 441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 419.
- [13] Für das $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-C})]$ -System vgl. J. S. Bradley, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 1.
- [14] T. Albiez, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 99 (1987) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 572.

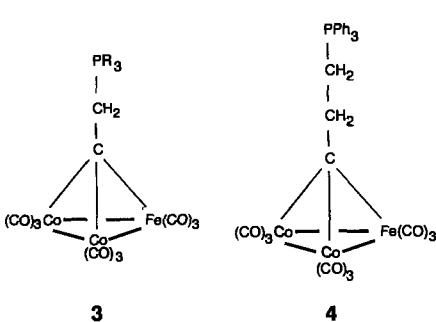
Funktionelle tetraedrische Zinkkomplexe **

Von *Ralf Alsfasser, Anne K. Powell* und *Heinrich Vahrenkamp**

In den vielen zinkhaltigen Enzymen ist das Zink-Ion fast immer tetraedrisch koordiniert^[1]. Drei der vier Koordinationsstellen werden dabei von Peptid-Donorgruppen besetzt,

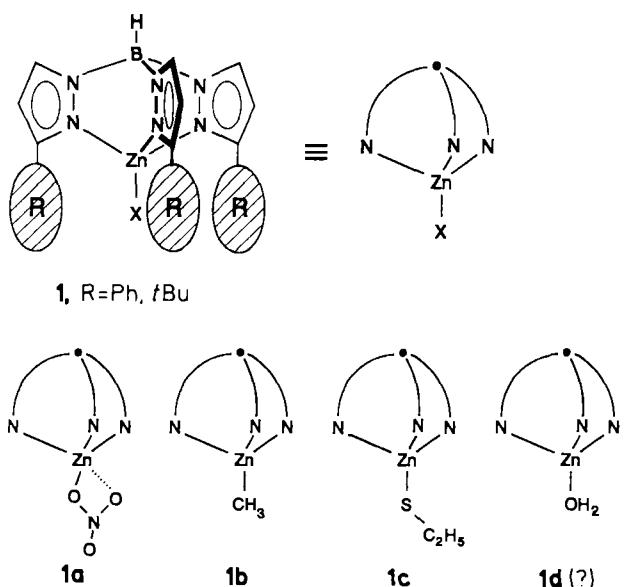
[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. R. Alsfasser, Dr. A. K. Powell
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.



während die vierte, die „funktionelle“, vom Substrat des Enzyms (oder im Ruhezustand von einem Wassermolekül) eingenommen wird. Wegen der Labilität von Zinkkomplexen und der Koordinationsvielfalt des Zinks ist es erstaunlich schwierig, dieses einfache Koordinationsmuster L_3ZnX in Modellkomplexen nachzubauen^[2]. So werden mit typischen chelatisierenden L_3 -Liganden wie Triazacyclonanon^[3a], Tris(aminomethyl)methan^[3b], *cis*-Triaminocyclohexan^[3c] und selbst Hydrotris(pyrazolyl)borat^[3d] ohne weiteres auch oktaedrische 1:2-Komplexe gebildet. Erst mit einem komplizierteren und sperrigeren L_3 -Liganden wie Tris(4,5-diisopropylimidazolyl)phosphoran ließen sich im Komplex $[L_3ZnCl]^{\oplus}$ Struktur und Funktion des Enzyms Carboanhydrase modellieren^[4].

Wir versuchten nun zur Gewinnung neuartiger L_3ZnX -Komplexe **1** die Tatsache zu nutzen, daß die bewährten Hydro-tris(pyrazolyl)borato-Liganden in Form ihrer 3-Phenyl- oder 3-*tert*-Butyl-substituierten Derivate stabile tetraedrische Komplexe L_3MX , $M = Co^{2\oplus}$, $Ni^{2\oplus}$, $Cu^{2\oplus}$, $Zn^{2\oplus}$, bilden^[5]. In den Komplexen **1** sollten die Substituenten des Pyrazols um die vierte Koordinationsstelle des Zinks herum eine hydrophobe Tasche bilden, in der die verschiedensten Gruppen X untergebracht werden können. Zum Beleg für die Brauchbarkeit dieses Konzepts stellen wir die vier Verbindungen **1a**–**1c** und **2** vor, die alle durch Kristallstrukturanalysen^[6] charakterisiert wurden.



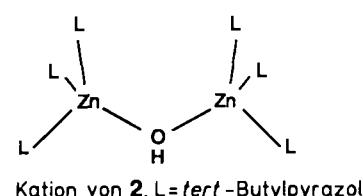
Hydro-tris(phenylpyrazolyl)boratozinknitrat **1a** fällt beim Zusammengießen methanolischer Lösungen von $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und dem Kaliumsalz des Liganden aus (56 % Ausbeute nach Umkristallisieren aus Benzol). **1a** ist in erster Linie ein weiteres Beispiel der gut erschlossenen Hydro-tris(pyrazolylborato)zink-Salze^[5]. Seine Strukturanalyse macht aber deutlich, daß der Nitratoligand wie im Formelbild angegeben auf halbem Wege zwischen einzähniger und zweizähniger Koordination eingefroren ist (Zn-O 195 und 247 pm). Dadurch wird der Komplex **1a** in zweierlei Hinsicht zu einem primitiven Analogon des Enzyms Carboanhydrase: Zum einen deutet sich an, daß hier bei L_3ZnX in der Tasche am Zink neben einem einzähnigen X noch ein zweiter kleiner Ligand (das Substrat) Platz hat, zum anderen ist der Nitratoligand gerade so koordiniert, wie es bei der Carboanhydrase für das isoelektronische Hydrogencarbonat diskutiert wird^[4].

Hydro-tris(phenylpyrazolyl)boratozinkiomethan **1b** entsteht in 90 % Ausbeute als praktisch analysenreines Produkt, wenn man zu einer Lösung von L_3ZnCl in Benzol Methyl-

thium (ca. 2 M, in Ether, 10 % Überschuß) zutropft und nach Einengen zur Trockne von den Lithiumverbindungen durch Extraktion mit Toluol abtrennt. Weitere derartige Organozinkverbindungen sind analog darstellbar. Sie sind zusammen mit den kürzlich von Parkin et al.^[7] erhaltenen Organozinkverbindungen des Hydro-tris(*tert*-butylpyrazolyl)borats die ersten monomeren Vertreter der Verbindungsklasse $RZnX$ ^[8]. Wenngleich sie damit für die Diskussion von Bindungsfragen schon an sich reizvoll sind (der Zn-C-Abstand in **1b** beträgt 197 pm), so liegt ihre größere Bedeutung vermutlich in ihrer Reaktivität gegenüber protischen Reagenzien HX . Diese liefern unter Alkan-Abspaltung die entsprechenden Zn-X-Verbindungen. Im einfachsten Falle, z. B. mit HCl oder $RCOOH$, führt das zu Verbindungen, die anders leichter erhältlich sind (vgl. auch^[7]). Wie im folgenden für **1c** gezeigt, sind so aber auch neuartige und anders nicht zugängliche Verbindungen darstellbar.

Hydro-tris(phenylpyrazolyl)boratozinkethiolat **1c** wird mit 85 % Ausbeute praktisch analysenrein erhalten, wenn man die zu **1b** analogen *t*BuZn-Verbindung mit der stöchiometrischen Menge Ethanthiol eine Woche in Benzol röhrt, dann filtriert und zur Trockne einengt. Die bequeme Bildung und Handhabung von **1c** demonstrieren besonders deutlich die Vorteile des hier gewählten L_3 -Coliganden, denn monomere Komplexe des Typs L_3ZnSR waren bis jetzt nicht bekannt. Zinkthiolate sind in der Regel oligomer^[2], und nur einige Monomere vom Typ $[Zn(SR)_4]^{2\ominus}$ ^[9a] und $L_2Zn(SR)_2$ ^[9b] sind beschrieben. Die Bedeutung von **1c** (Zn-S-Abstand 221 pm) liegt in seiner strukturellen Beziehung zu den zahlreichen Enzymen, in denen das Zink tetraedrisch von Histidin-Imidazol- und Cystein-Thiolat-Koordinationspartnern umgeben ist^[1].

[μ -Hydroxo-bis{tris(*tert*-butylpyrazolyl)zink}]trisperchlorat **2** entsteht innerhalb von Minuten, wenn man das Kaliumsalz des *tert*-Butylpyrazolylborato-Liganden und $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ in Methanol zusammengibt; nach Umkristallisieren aus Toluol kann **2** in 42 % Ausbeute isoliert werden. Als Ergebnis war eigentlich der kationische Komplex **1d** erwartet worden. Dieser ist tatsächlich als Vorläufer von **2** plausibel, wenn man annimmt, daß in **1d** das Zink wie in den Enzymen mit der Baugruppe L_3Zn-OH_2 im aktiven Zentrum die hydrolytische Aktivität des koordinierten Wassermoleküls verstärkt. Denn wenn in **1d** diese zinkkatalysierte Hydrolyse sich auf den Komplex selbst richtet, dann kann die BH-Einheit als H_3BO_3 aus dem sonst hydrolysestabilen Pyrazolylborat herausgelöst werden und ein Tris(pyrazolyl)zink-Komplex wie **2** entstehen. **2**, welches einfacher aus *tert*-Butylpyrazol, KOH und $Zn(ClO_4)_2$ in Methanol zugänglich ist, zeigt Zn-O-Abstände von 190 und 192 pm und einen Zn-O-Zn-Winkel von 137°. **2** ist die erste isolierbare Verbindung, in der eine L_3Zn-OH -Einheit vorkommt, wie sie für die hydrolytische Funktion der Carboanhydrase und der Carboxypeptidase diskutiert wird^[1, 10].



In den Komplexen **1a** und **2** sind zwei typische harte, in **1b** und **1c** zwei typische weiche Liganden an Zink gebunden, mit den Extremfällen der Koordination eines OH^{\ominus} -Ions und einer Methylgruppe in vergleichbarer Ligandenumgebung. Die Tatsache, daß alle vier Komplexe in unpolaren Medien

wie Toluol löslich sind, unterstützt die Feststellung, daß auch in **1a** und **2** die sehr polaren Zn-X-Einheiten in einer hydrophoben Ligandenumgebung verborgen sind. Hieraus sollte auch eine ungewöhnliche Reaktivität dieser Zn-X-Einheiten resultieren.

Eingegangen am 17. April 1990 [Z 3916]

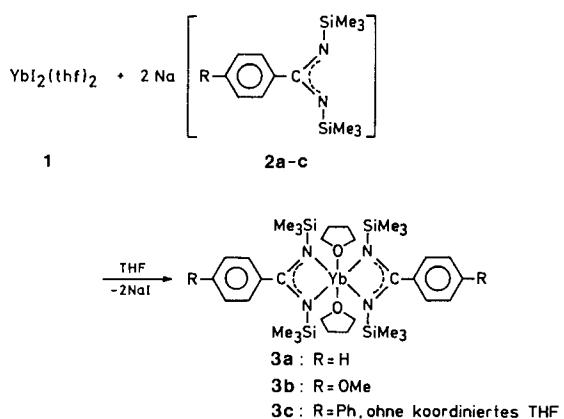
- [1] T. G. Spiro (Hrsg.): *Zinc Enzymes*, Wiley, New York 1983.
- [2] R. H. Prince in G. Wilkinson (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon, Oxford 1987, Bd. 5, S. 926–1045.
- [3] a) R. Yang, L. J. Zompa, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1499; b) A. Sabatini, A. Vacca, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 519; J. Wirbser, H. Vahrenkamp, unveröffentlicht; c) R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1030; d) S. Trofimenco, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 3170.
- [4] R. S. Brown, N. J. Curtis, J. Huguet, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6953.
- [5] S. Trofimenco, J. Calabrese, J. S. Thompson, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1507.
- [6] Alle kristallographischen Details werden in einer ausführlichen Publikation gegeben. Die wichtigste der hier beschriebenen Verbindungen, **2**, kristallisiert orthorhomisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 1015.9(8)$, $b = 2275.4(5)$, $c = 2544.7(6)$ pm, $\rho_{\text{ber.}} = 1.32$ g cm $^{-3}$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\mu = 9.6$ cm $^{-1}$, 3652 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, $R = 0.074$.
- [7] I. B. Gorrell, A. Looney, G. Parkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 220.
- [8] Vgl. J. Boersma in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford 1982, Bd. 2, S. 823–851.
- [9] a) P. J. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* 76 (1987) 121; b) D. T. Corwin, S. A. Koch, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 493, zit. Lit.
- [10] Vgl. P. Woolley, *Nature (London)* 258 (1975) 677; E. Kimura, T. Koike, K. Toriumi, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3687.

Ytterbium(II)-benzamidinate, eine neue Klasse hochreaktiver Lanthanoid(II)-Komplexe **

Von Michael Wedler, Mathias Noltemeyer,
Ursula Pieper, Hans-Georg Schmidt, Dietmar Stalke und
Frank T. Edelmann *

Die Entdeckung einer einfachen Synthese für Samariumdiiodid durch Kagan et al. steht am Beginn einer eindrucksvollen Entwicklung der Organolanthanoid(II)-Chemie^[1]. Angesichts der enorm gestiegenen Bedeutung zweiwertiger Lanthanoide in der präparativen Organischen Chemie^[2] ist jedoch die Anzahl löslicher, vollständig charakterisierter Derivate noch erstaunlich klein^[3, 4]. Zu den gut untersuchten Verbindungen gehören hauptsächlich die Decamethylmetallocene (C_5Me_5) $_2$ M (M = Sm, Eu, Yb), die Bis(trimethylsilyl)amide M[N(SiMe $_3$) $_2$] $_2$ (thf) $_2$ (M = Sm, Eu, Yb) und (C_6F_5) $_2$ Yb(thf) $_4$ ^[4]. Wir berichten hier über Synthese, Struktur und Reaktivität von silylierten Ytterbium(II)-benzamidinaten. Diese Verbindungen repräsentieren eine neue Klasse löslicher, hochreaktiver Lanthanoid(II)-Komplexe.

Ytterbiumdiiodid **1**^[1] reagiert mit Natrium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinaten **2**^[5, 6] in THF zu tiefroten Lösungen, aus denen die schwarzen Ytterbium(II)-benzamidinate **3** in guter Ausbeute isoliert werden können. Erwartungsgemäß sind die Ytterbium(II)-benzamidinate **3a–c** sehr oxidationsempfindlich. Als Oxidationsprodukte lassen sich die homoleptischen Ytterbium(III)-benzamidinate $[RC_6H_4C(NSiMe_3)_2]_3Yb$ nachweisen^[7]. Die SiMe $_3$ -Substituenten bewirken eine hervorragende Löslichkeit in unpolaren



ren Lösungsmitteln wie Toluol, Cyclohexan oder *n*-Hexan; die Lanthanoid(II)-acetate Sm(OAc) $_2$ und Yb(OAc) $_2$ wurden dagegen als unlöslich beschrieben^[1b].

Während **3c** THF-frei kristallisiert, lässt sich für **3a** und **3b** das Vorliegen von Bis-THF-Addukten $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und elementaranalytisch eindeutig belegen. Für eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)^[8] geeignete Ein-

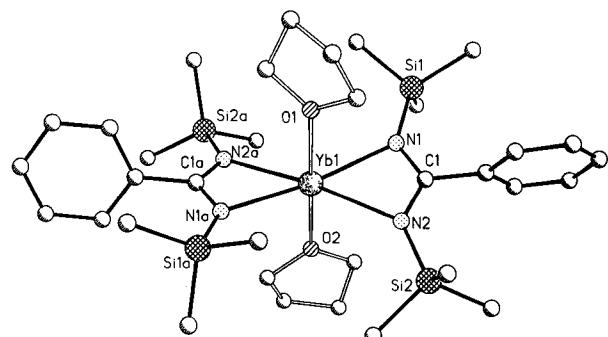


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Yb1-N1 246.8(2), Yb1-N2 247.8(2), Yb1-O1 242.4(3), Yb1-O2 240.6(3); N1-C1-N2 120.4(2), N1-Yb1-N2 55.6(1), N1-Yb1-N1a 169.0(1), N2-Yb1-N2a 170.1(1).

kristalle von **3a** erhielten wir durch Abkühlen einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan. Das Ytterbiumatom ist stark verzerrt oktaedrisch koordiniert und liegt mit den Sauerstoffatomen der *trans*-ständigen THF-Moleküle auf einer zweizähligen Drehachse. Die Si-N-C-N-Si-Einheiten der Benzamidinatliganden sind planar, aufgrund der sterisch anspruchsvollen SiMe $_3$ -Substituenten jedoch um 26.3° gegeneinander verdreht. Die Yb-N-Bindungslängen (Mittelwert 248 pm) sind vergleichbar mit denen in $[\text{NaYb}^{\text{II}}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ (Yb-N: 238, 244, 247 pm)^[9]. Eine Konjugation der π -Systeme der Phenylringe und der Amidinato-Einheiten der Chelatliganden kann aufgrund des großen Diederwinkels (77.3°) ausgeschlossen werden.

Ytterbium(II)-Verbindungen sind starke Reduktionsmittel ($E^0\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+} = -1.15$ V)^[4]. Die hohe Reaktivität der Benzamidinate **3** lässt sich zur Synthese neuartiger Ytterbium(III)-Komplexe ausnutzen. S-S- und Se-Se-Bindungen werden von **3a** leicht und quantitativ gespalten. So erhält man durch Umsetzung mit Tetramethylthiuramdisulfid farbloses **4**. Mit PhSeSePh entsteht in guter Ausbeute gelbes, kristallines **5**.

Der Übergang von diamagnetischen Ytterbium(II)- zu paramagnetischen Ytterbium(III)-Komplexen zeigt sich eindrucksvoll in den stark temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4** und **5**. Laut Röntgenstrukturanalyse^[8]

[*] Dr. F. T. Edelmann, M. Wedler, Dr. M. Noltemeyer, U. Pieper, H.-G. Schmidt, Dr. D. Stalke

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.