

*Acta Cryst.* (1994). **C50**, 365–367

## Structure d'un Dérivé Dimercuré de l'Acétoacétate d'Éthyle, $[\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3)\text{Cl}_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

PAUL TOLEDANO, CHRISTIAN BONHOMME,\*  
MARC HENRY ET JACQUES LIVAGE

*Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée,  
Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu,  
Tour 54, 75252 Paris CEDEX 05, France*

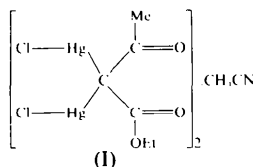
(Reçu le 22 février 1993, accepté le 2 septembre 1993)

### Abstract

The unit cell of dichloro- $1\kappa\text{Cl}, 2\kappa\text{Cl}-\mu$ -[ethyl 3-oxo-butanoato(2-)]- $1\kappa\text{C}^2, 2\kappa\text{C}^2$ -dimercury(II) acetonitrile solvate (2/1),  $[\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3)\text{Cl}_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ , contains two discrete asymmetric units. Each entity contains two dimercurated ethylacetoacetate moieties and one acetonitrile molecule. Hg—C bond lengths are in the range 2.08 (1)–2.13 (1) Å, Hg—Cl bond lengths are in the range 2.30 (1)–2.35 (1) Å and Cl—Hg—C bond angles are in the range 172.1 (4)–177.1 (5)°, in agreement with the near linearity of the three atoms. Hg...O and Hg...N contacts in the range 2.80 (1)–3.00 (5) Å are also observed.

### Commentaire

Les dérivés mercures de  $\beta$ -dicétones (Bonati & Minghetti, 1970; Allmann, Flatau & Musso, 1972) et de  $\beta$ -cétosters (Glidewell, 1977) ont été étudiés principalement par des techniques spectroscopiques telles que l'infra-rouge, le Raman et la RMN ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) en solution. Plus rarement, des structures ont pu être résolues par diffraction des rayons X (McCandlish & Macklin, 1975; Allmann, Flatau & Musso, 1972; Allmann & Musso, 1973; Tolédano, Bonhomme, Henry & Livage, 1993). Dans chaque cas, on observe une mercuration (voire une dimercuration) du groupement méthylène en  $\alpha$  des deux groupements carbonyles du composé initial considéré. A notre connaissance, le travail présenté dans cet article rend compte de la première structure, résolue par diffraction des rayons X, faisant intervenir l'acétoacétate d'éthyle (3 oxo-butanoate d'éthyle) (I). La synthèse des cristaux est présentée au début de la partie expérimentale.



Le Tableau 1 rassemble les valeurs finales des coordonnées des atomes, autres que les atomes d'H, avec leur écart type ainsi que les facteurs de température isotropes équivalents  $U_{\text{eq}}$ . Les principaux angles et distances interatomiques sont reportés dans le Tableau 2. La Fig. 1 a été tracée à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965). Elle présente une vue de l'unité asymétrique  $[\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3)\text{Cl}_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ .

L'unité asymétrique (Fig. 1) contient deux molécules dimercurées d'acétoacétate d'éthyle. Les distances Hg—C et Hg—Cl sont comprises respectivement entre 2,08 (1)–2,13 (1) Å et 2,30 (1)–2,35 (1) Å. De telles valeurs sont en accord avec les données de la littérature concernant des composés de même type (McCandlish & Macklin, 1975). Les angles C—Hg—Cl sont compris entre 172,1 (4)–177,1 (5) Å. Ces valeurs mettent en évidence un écart à la linéarité, en particulier dans le cas de l'enchaînement C(3)—Hg(2)—Cl(2) [172,1 (4)°]. Cet écart peut être dû à des contacts mettant en jeu les atomes d'Hg et des atomes électronégatifs voisins. Ainsi, au sein de l'unité asymétrique, nous avons: Hg(1)...O(3) 2,89 (1); Hg(2)...O(4) 2,80 (1); Hg(3)...O(4) 2,91 (1); Hg(4)...O(1) 2,90 (1); Hg(4)...O(2) 2,84 (1) Å. Les valeurs de toutes les autres distances de type Hg...O sont supérieures à la somme des rayons de van der Waals des deux atomes (environ 2,94 Å). Une interaction de type Hg...N est également mise en évidence: Hg(1)—N 3,00 (3) Å.

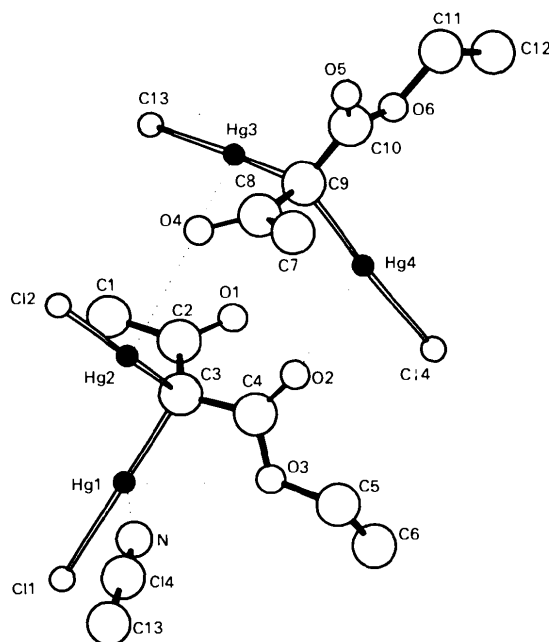


Fig. 1. Vue de l'unité asymétrique  $[\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3)\text{Cl}_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ . Pour plus de clarté, les atomes d'H ont été omis. Seule la position C(6) a été représentée.

Une telle distance est proche de la somme des rayons de van der Waals de Hg et N (3,05–3,15 Å) (Kuz'mina & Struchkov, 1984). Notons que de tels écarts à la linéarité ont été observés dans la plupart des structures de composés mercures de l'acétyl-acétone (2,4-pentanedione) (McCandlish & Macklin, 1975) ou de diesters (Matković-Čalogović, 1987).

On remarque également que les atomes d'O des groupements carbonyles O(1) et O(2) sont proches du plan formé par les atomes C(2)—C(3)—C(4). Les déviations de O(1) et O(2) par rapport à ce plan sont respectivement 0,06 et 0,89 Å. Ceci peut être expliqué par la présence des deux contacts Hg(4)···O(1) et Hg(4)···O(2) et a déjà été observé dans le cas du composé Hg(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)Cl (Toledano, Bonhomme, Henry & Livage, 1993).

Enfin, on observe la présence d'une molécule d'acétonitrile par unité asymétrique. Il est à noter que certains composés mercures contenant une fonction carbonyle cristallisent avec une molécule de solvant, en général polaire, comme le montrent les structures cristallographiques de (ClHg)<sub>3</sub>CCHO, DMF et (BrHg)<sub>3</sub>CCHO, DMSO (Grdenić, Korpar-Colig, Sikirica & Bruvo, 1982), où DMF et DMSO sont respectivement *N,N'*-diméthylformamide et diméthyl sulfoxyde.

## Partie expérimentale

Le cristal étudié appartient à la famille des composés mercures de l'acétoacétate d'éthyle. Dans un premier temps, l'ajout d'acétoacétate d'éthyle (1,25 ml) à une solution aqueuse saturée de chlorure de mercure ([Hg<sup>2+</sup>] = 0,25 M) (20 ml) conduit à un précipité blanc microcristallin. Ce précipité est soluble dans l'acétonitrile. Après saturation d'une solution d'acétonitrile, il se forme à température ambiante des monocristaux peu sensibles à l'air.

### Données cristallines

[Hg <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> CN	$D_x = 3,25 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 1241,48$	Mo $K\alpha$ radiation
Triclinique	$\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$
$P\bar{1}$	Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
$a = 9,004 (8) \text{ \AA}$	$\theta = 13-13,5^\circ$
$b = 12,584 (3) \text{ \AA}$	$\mu = 24,58 \text{ mm}^{-1}$
$c = 12,798 (7) \text{ \AA}$	$T = 293 \text{ K}$
$\alpha = 69,07 (4)^\circ$	Parallélépipède
$\beta = 69,82 (6)^\circ$	$0,3 \times 0,2 \times 0,1 \text{ mm}$
$\gamma = 86,08 (4)^\circ$	Incolore
$V = 1269 (34) \text{ \AA}^3$	
$Z = 2$	

### Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4	2532 réflexions observées
Balayage $\omega/2\theta$	$[I \geq 3\sigma(I)]$
Correction d'absorption:	$R_{\text{int}} = 0,0294$
empirique (DIFABS; Walker & Stuart, 1983)	$\theta_{\text{max}} = 23^\circ$
$T_{\text{min}} = 0,78, T_{\text{max}} = 1,27$	$h = -9 \rightarrow 9$
	$k = -13 \rightarrow 13$
	$l = 0 \rightarrow 14$

3694 réflexions mesurées  
3507 réflexions indépendantes

### Affinement

Affinement basé sur les  $F$   
 $R = 0,0292$   
 $wR = 0,0320$   
 $S = 1,75$   
2532 réflexions  
262 paramètres  
Uniquement les valeurs  $U$  des atomes d'H affinées  
 $w = 1$   
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,0007$

2 réflexions de référence mesurées toutes les 100 réflexions  
variation d'intensité: 1%

$\Delta\rho_{\text{max}} = 1,1 \text{ e \AA}^{-3}$   
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,8 \text{ e \AA}^{-3}$   
Correction d'extinction: Larson (1970)  
Coefficient d'extinction: 9,8  
Facteurs de diffusion: *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents ( $\text{\AA}^2$ )

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Hg(1)	0,19815 (8)	0,34872 (5)	0,15538 (6)	0,0378
Hg(2)	0,10182 (7)	0,52240 (6)	0,31717 (6)	0,0368
Hg(3)	0,55690 (8)	0,83711 (5)	0,05974 (6)	0,0377
Hg(4)	0,71244 (8)	0,61140 (5)	0,20361 (6)	0,0373
Cl(1)	0,0978 (5)	0,2271 (4)	0,0909 (4)	0,0443
Cl(2)	-0,1145 (5)	0,6069 (4)	0,4170 (4)	0,0388
Cl(3)	0,5140 (6)	0,9325 (4)	-0,1185 (4)	0,0489
Cl(4)	0,8711 (5)	0,4652 (4)	0,1758 (5)	0,0524
O(1)	0,519 (1)	0,585 (1)	0,073 (1)	0,0420
O(2)	0,454 (1)	0,444 (1)	0,328 (1)	0,0491
O(3)	0,420 (2)	0,295 (1)	0,282 (1)	0,0595
O(4)	0,307 (1)	0,702 (1)	0,276 (1)	0,0485
O(5)	0,602 (2)	0,861 (1)	0,337 (1)	0,0505
O(6)	0,814 (1)	0,849 (1)	0,186 (1)	0,0485
C(1)	0,288 (2)	0,629 (2)	0,022 (2)	0,0501
C(2)	0,380 (2)	0,560 (1)	0,100 (2)	0,0369
C(3)	0,296 (2)	0,463 (1)	0,205 (1)	0,0244
C(4)	0,399 (2)	0,401 (1)	0,279 (1)	0,0366
C(5)	0,501 (5)	0,226 (3)	0,364 (3)	0,0877
C(6)†	0,608 (5)	0,158 (4)	0,314 (4)	0,1093
C(6')‡	0,47 (1)	0,104 (5)	0,400 (8)	0,1093
C(7)	0,386 (2)	0,649 (2)	0,443 (2)	0,0511
C(8)	0,415 (2)	0,703 (1)	0,312 (1)	0,0263
C(9)	0,579 (2)	0,751 (1)	0,226 (1)	0,0367
C(10)	0,664 (2)	0,823 (1)	0,259 (1)	0,0389
C(11)	0,909 (2)	0,919 (2)	0,208 (2)	0,0561
C(12)	1,079 (2)	0,913 (2)	0,131 (2)	0,0658
N	0,017 (4)	0,223 (3)	0,414 (3)	0,1318
C(13)	-0,186 (4)	0,077 (3)	0,595 (3)	0,1127
C(14)	-0,067 (4)	0,158 (2)	0,487 (3)	0,0975

† Taux d'occupation = 0,67.

‡ Taux d'occupation = 0,33.

Tableau 2. Paramètres géométriques ( $\text{\AA}, ^\circ$ )

Hg(1)—Cl(1)	2,333 (4)	C(4)—O(2)	1,20 (2)
Hg(2)—Cl(2)	2,351 (4)	C(8)—O(4)	1,21 (2)
Hg(3)—Cl(3)	2,319 (4)	C(10)—O(5)	1,20 (2)
Hg(4)—Cl(4)	2,305 (4)	Hg(1)···O(3)	2,89 (1)
Hg(1)—C(3)	2,10 (1)	Hg(2)···O(4)	2,80 (1)
Hg(2)—C(3)	2,13 (1)	Hg(3)···O(4)	2,91 (1)
Hg(3)—C(9)	2,08 (1)	Hg(4)···O(1)	2,90 (1)
Hg(4)—C(9)	2,11 (2)	Hg(4)···O(2)	2,84 (1)
C(2)—O(1)	1,21 (2)	Hg(1)···N	3,00 (3)
Cl(1)—Hg(1)—C(3)	177,1 (5)	C(4)—C(3)—Hg(2)	106,9 (10)
Cl(2)—Hg(2)—C(3)	172,1 (4)	Hg(1)—C(3)—Hg(2)	106,7 (6)
Cl(3)—Hg(3)—C(9)	176,1 (5)	C(8)—C(9)—C(10)	115,8 (14)
Cl(4)—Hg(4)—C(9)	176,9 (5)	C(8)—C(9)—Hg(3)	107,3 (10)

C(2)—C(3)—C(4)	112,9 (12)	C(8)—C(9)—Hg(4)	107,2 (10)
C(2)—C(3)—Hg(1)	110,7 (11)	C(10)—C(9)—Hg(3)	111,8 (11)
C(2)—C(3)—Hg(2)	108,5 (10)	C(10)—C(9)—Hg(4)	109,9 (11)
C(4)—C(3)—Hg(1)	110,9 (10)	Hg(3)—C(9)—Hg(4)	104,2 (7)

La structure obtenue rend compte d'une dimérisation des molécules d'acétoacétate d'éthyle *via* les atomes de C des groupements méthylènes en  $\alpha$  des deux fonctions carbonyles. Les distances Hg—C et Hg—Cl observées sont en accord avec les valeurs trouvées dans le cas de structures de même type décrites dans la littérature. Des contacts Hg...O sont mis en évidence à l'intérieur de l'unité asymétrique. De tels contacts peuvent expliquer les faibles écarts à la linéarité observés dans le cas des enchainements C—Hg—Cl. Une molécule d'acétonitrile (CH<sub>3</sub>CN) est également présente dans l'unité asymétrique.

L'enregistrement a été effectué à l'aide d'un diffractomètre équipé d'un monochromateur en graphite: balayage  $\Delta\omega = (0,80 + 0,34\tan\theta)^\circ$ , vitesse variable de  $1,8 \text{ à } 20,1^\circ \text{ min}^{-1}$  en  $\omega$  en fonction de l'intensité du pic de diffraction.

Les atomes Hg et Cl ont été localisés par les méthodes directes à l'aide du programme *SHELXS86* (Sheldrick, 1985). La structure a été résolue par des synthèses de Fourier différence successives et affinements par moindres carrés en matrice totale, en utilisant le programme *CRYSTALS* (Watkin, Carruthers & Betteridge, 1988), adapté sur un micro-ordinateur Dell 333D (processeur 80386, 33MHz). Une correction d'absorption a été appliquée après l'affinement isotrope de tous les atomes. Les coordonnées des atomes d'H ont été calculées. Leurs positions ont été introduites dans l'affinement et un facteur d'agitation thermique commun a été affiné. Au total, 262 paramètres variables ont été considérés: facteur d'échelle, facteur d'extinction secondaire (Larson, 1970), coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique, isotrope pour les atomes d'H et anisotropes pour les autres atomes.

Deux positions statistiques pour les atomes C(6) et C(6') ont été observées par Fourier différence. Leurs taux d'occupation,  $x$  et  $(1 - x)$ , et un facteur d'agitation thermique commun, ont été affinés. On trouve pour C(6)  $x = 0,67$  et pour C(6')  $(1 - x) = 0,33$ . Sur la Fig. 1, seul C(6) a été représenté.

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation déplacement anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, et des distances et angles des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 71608: 29 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre. [Référence de CIF: DU1049]

## Références

- Allmann, R., Flatau, K. & Musso, H. (1972). *Chem. Ber.* **105**, 3067–3077.  
 Allmann, R. & Musso, H. (1973). *Chem. Ber.* **106**, 3001–3009.  
 Bonati, F. & Minghetti, G. (1970). *J. Organomet. Chem.* **22**, 5–10.  
 Glidewell, C. (1977). *J. Organomet. Chem.* **136**, 7–12.  
 Grdenić, D., Korpar-Colig, B., Sikirica, M. & Bruvo, M. (1982). *J. Organomet. Chem.* **238**, 327–334.  
 Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.  
 Kuz'mina, L. G. & Struchkov, Y. T. (1984). *Croat. Chem. Acta.* **57**, 701–724.  
 Larson, A. C. (1970). *Crystallographic Computing*, édité par F. R. Ahmed, S. R. Hall & C. P. Huber, pp. 291–294. Copenhagen: Munksgaard.

- Matković-Čalogović, D. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 1473–1475.  
 McCandlish, L. E. & Macklin, J. W. (1975). *J. Organomet. Chem.* **99**, 31–40.  
 Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. de Göttingen, Allemagne.  
 Tolédano, P., Bonhomme, C., Henry, M. & Livage, J. (1993). *Acta Cryst.* **C49**, 1916–1918.  
 Walker, N. & Stuart, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.  
 Watkin, D. J., Carruthers, J. R. & Betteridge, P. W. (1988). *CRYSTALS. An Advanced Crystallographic Program System*. Chemical Crystallography Laboratory, Univ. d'Oxford, Angleterre.

*Acta Cryst.* (1994). **C50**, 367–369

## A Zirconium Polyhydride Dimer, [Zr<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]

SHERIDAN C. MAYO

Clarendon Laboratory, Parks Road, Oxford OX1 3PU, England

MARK BOWN AND VIRGINIA K. LLOYD

Inorganic Chemistry Laboratory, South Parks Road, Oxford OX1 3QR, England

(Received 24 February 1993; accepted 30 July 1993)

## Abstract

The dimer tetra- $\mu$ -hydrido-bis[bis(tetrahydroborato)-bis(trimethylphosphine)zirconium(IV)], [Zr(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>P)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, consists of two Zr atoms linked by four bridging hydride ligands. Each Zr atom is ligated by two PMe<sub>3</sub> ligands and two bidentate BH<sub>4</sub> groups. The single crystallographically independent Zr atom lies on a twofold axis and the molecule has exact  $\bar{4}$  point symmetry.

## Comment

The title compound (I) was prepared by the reaction of Zr(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (James & Smith, 1974) with 16 equivalents of PMe<sub>3</sub> in pentane at 195 K. On warming to room temperature, the initially formed white precipitate dissolved and then decomposed to yield green crystals suitable for X-ray structure analysis (typical yield 14%).

