

Organische Metallkomplexe, X¹⁾

Die Struktur des Dipivaloylmethan-quecksilber-acetates

Rudolf Allmann und Hans Musso *

Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg an der Lahn und
Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe *,
D-7500 Karlsruhe, Richard-Willstätter Allee 2

Eingegangen am 22. Mai 1973

Die aus den Spektren abgeleitete Konstitution der Titelverbindung wird durch Röntgenanalyse bewiesen. Die Liganden sind annähernd linear (175°) am Quecksilber gebunden, der Dipivaloylmethanrest als Diketon über das mittlere C-Atom (2.11 Å), der Acetatrest unsymmetrisch über ein O-Atom (2.10 Å). Die Einzelheiten der Struktur und Packung im Kristall werden mit denen beim Bis(dipivaloylmethan)quecksilber (C—Hg 2.13, 2.18 Å) und Quecksilberacetat (O—Hg 2.09, 2.06 Å) verglichen.

Organic Metal Complexes, X¹⁾

The Structure of Dipivaloylmethane-Mercuric-Acetate

X-ray analysis confirms the structure of the titel compound, which has been derived from the spectra. The ligands are arranged nearly linearly (175°) around the mercury atom. Dipivaloylmethane is bound in the diketone form with the central carbon atom (2.11 Å), the acetate group unsymmetrically at one of the oxygens atoms (2.10 Å). The details of the structure and packing in the crystals are compared with those of bis(dipivaloylmethane)mercury (C—Hg 2.13, 2.18 Å) and mercuric acetate (O—Hg 2.09, 2.06 Å).

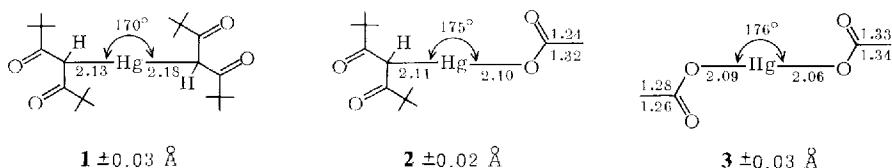
Im Bis(dipivaloylmethan)quecksilber (**1**) sind beide Liganden über das mittlere C-Atom an das Metall gebunden¹⁾. Für das Dipivaloylmethan-quecksilber-acetat (**2**) wurde aus den IR¹⁾- und NMR-Spektren^{1,2)} abgeleitet, daß der β-Diketonligand ebenfalls mit dem Kohlenstoff, der Acetatrest aber über Sauerstoff am Quecksilber haftet. Aus dem Vergleich der C—O-Valenzschwingungen dieses Komplexes mit Quecksilberacetat (**3**) war geschlossen worden, daß in **2** ein etwas anderer Hg—O-Abstand vorliegen müsse als im Quecksilberacetat (**3**). Auf Grund des größeren Abstandes zwischen antisymmetrischer und symmetrischer C—O-Schwingung in **2** müßte hier die eine C=O-Bindung und Valenzschwingung (1618 cm⁻¹) mehr C=O-Doppelbindungscharakter haben als die andere (1309 cm⁻¹). Demzufolge müßten die beiden C—O-Abstände im Acetatrest von **2** stärker verschieden sein als in **3**.

Da inzwischen die Röntgenstrukturanalyse des Quecksilberacetates (**3**) vorliegt³⁾, war es von Interesse: a) die vorgeschlagene Konstitution von **2** durch eine Struktur-

1) IX. Mitteil.: R. Allmann, K. Flatau und H. Musso, Chem. Ber. 105, 3067 (1972).

2) R. H. Fish, R. E. Lundin und W. F. Hadden, Tetrahedron Lett. 1972, 921.

3) R. Allmann, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphys., Kristallchem., im Druck.



analyse zu prüfen und b) die genauen C—O- und O—Hg-Bindungsabstände in **2** und **3** zu vergleichen. Darüber hinaus erschien es notwendig, die Packung der Moleküle im Kristall und die weiteren Nachbarn des Quecksilbers in der zweiten Koordinationsphäre genau zu kennen, um z. B. die Elektronenverteilung in der Carboxylatgruppe des Acetatrestes zu verstehen.

Röntgenstrukturanalyse

Die früher aus Benzol gewonnenen Kristalle von **2** sind für eine Röntgenanalyse ungeeignet, da sie zunächst Lösungsmittel enthalten und beim Trocknen verwittern. Aus Acetonitril kristallisiertes **2** stimmt im IR-Spektrum, Schmelzpunkt und in der Elementaranalyse ($C_{13}H_{22}O_4Hg$) mit aus Benzol gewonnenen und getrockneten Präparaten überein und wurde hier verwendet. **2** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit 2 Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Zur Messung wurde ein Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100 mit $MoK\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, $\Theta_{\max} = 21^\circ$ und 45 Sekunden Meßdauer pro Reflex verwendet. Die anfangs farblosen Kristalle zersetzen sich langsam im Röntgenlicht, wobei sie sich dunkelbraun färben. Während der $2^{1/2}$ tägigen Meßzeit nahm die Intensität der Referenzreflexe bei 18°C um 5.5% ab. Nach einer persönlichen Mitteilung von *Fish*, Berkeley, zersetzen sich DPM-Hg-acetat-Kristalle im Röntgenlicht sogar unter Kühlung innerhalb von 30 Stunden. Für die hier verwendete Strahlung konnte dieser schnelle Zerfall nicht bestätigt werden. Die von *Fish* gefundene Zelle ($a = 12.46$, $b = 11.42$, $c = 24.34 \text{ \AA}$, $\beta = 107.59^\circ$, $P2_1/c$) stimmt innerhalb der Fehlerbreite mit der hier gefundenen überein:

| | | |
|-----------|---------------------------|--|
| a | $= 23.80 (2) \text{ \AA}$ | Raumgruppe $P2_1/n$ |
| b | $= 11.42 (1)$ | $M = 442.93 \text{ a. m. u.}$ |
| c | $= 12.44 (1)$ | $Z = 8 \text{ (Molek\ddot{u}le/Zelle)}$ |
| β | $= 102.84 (5)^\circ$ | $D_x = 1.785 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
| V | $= 3296.6 \text{ \AA}^3$ | $D_m = 1.77 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
| F_{000} | $= 1696$ | |

Wegen der Empfindlichkeit der Kristalle gegen Röntgenlicht wurden keine symmetriegleichen Reflexe gemessen. Von 3513 symmetriearabhängigen Reflexen waren 349 kleiner als $F_{\min} = \sigma(F)$ („unbeobachtete Reflexe“).

Es erfolgte keine vollständige Absorptionskorrektur ($\mu = 97.9 \text{ cm}^{-1}$, ungefähre Abmessung des Kristalls: $0.22 \times 1.58 \times 0.33 \text{ mm}^3$, parallel a^* , b bzw. c), jedoch wurde aus dem Intensitätsverlauf des 040-Reflexes in Abhängigkeit vom Drehwinkel φ um [010] eine φ -abhängige Korrektur eingeführt ($\varphi = 0^\circ$ für $hk0$ -Reflexe):

$$I_{\text{corr}} = \begin{cases} I \cdot (1 + 0.9 \cos^4 \varphi) & \text{für } \cos^4 \varphi < 0.82 \\ I \cdot (2.9 \cos^4 \varphi - 0.64) & \text{für } \cos^4 \varphi \geq 0.82 \end{cases}$$

Um außerdem für die Hg-Atome annähernd isotrope Temperaturfaktoren zu erhalten, wurden die korrigierten F -Werte im Verlauf der Rechnung noch mit $\exp(0.000163 \cdot h^2 - 0.001225 \cdot k^2 + 0.000494 \cdot l^2)$ multipliziert, d. h. B_{11} , B_{22} und B_{33} (siehe Tab. 1) wurden um die folgenden Werte geändert: -0.35 , $+0.64$ bzw. -0.29 \AA^2 .

Gang der Rechnung

Die Strukturbestimmung erfolgte nach der Schweratommethode. Nachdem die beiden Quecksilberlagen bekannt waren ($R = 16\%$), ergab eine Differenzen-Fouriersynthese die Lagen der 26 C-Atome (Peakhöhen von 1.7 für C(24) bis $5.6 \text{ e/}\text{\AA}^3$ für C(37) und der 8 O-Atome (5.9 für O(12) bis $8.2 \text{ e/}\text{\AA}^3$ für O(15), sowie ein weiteres Maximum mit $5.4 \text{ e/}\text{\AA}^3$, das aber zunächst nicht beachtet wurde. Unter Benutzung isotroper Temperaturfaktoren für C und O und anisotroper für Hg konnte der R -Wert auf 6.0% gesenkt werden. In einer abschließenden Δ -Fouriersynthese erschien wieder das oben erwähnte Maximum (Atom X in Tab.). Da dieser Peak ungefähr die Höhe eines O-Atoms erreicht, wurde er in der anschließenden Rechnung als O-Atom behandelt, worauf der R -Wert sofort auf 5.5% fiel und in 2 weiteren Verfeinerungszyklen auf 5.3% gesenkt werden konnte (endgültige Parameter s. Tab.). Chemisch scheint das Atom X aber eine statistisch ungeordnete Hg-Lage darzustellen (s. u.), die Hg(2) in ungefähr 5% aller Fälle einnehmen kann.

Von den 349 unbeobachteten Reflexen wurden 51 größer als F_{\min} berechnet, jedoch keiner größer als $1.7 \cdot F_{\min}$. Es wurden die folgenden Atomformfaktoren verwendet: Hg und O nach *Hanson et al.*⁴⁾ und C_{valence} nach *Allmann*⁵⁾.

Die sich aus den Koordinaten der Tab. ergebenden Bindungslängen sind in Abb. 1 für die beiden symmetriungleichen Moleküle eingetragen, die Mittelwerte der Bindungslängen unter Berücksichtigung einer leichten Längenkorrektur aufgrund der starken thermischen Schwingung der Methylgruppen (lower bound⁶⁾) in Abb. 2. Dort sind außerdem die Mittelwerte der Bindungswinkel angegeben, die sich bei den beiden Molekülen kaum unterscheiden. Abb. 3 zeigt die Umgebung der Hg-Atome und Abb. 4 die Packung der Moleküle in der Zelle.

Diskussion der Struktur

Die Moleküle sind in Richtung der b -Achse in einer fast idealen 4₁-Schraubung angeordnet (Abb. 4). Innerhalb einer Schraube werden die Moleküle durch Hg \cdots O-Nebenbindungen von 2.72–2.84 Å Länge zusammengehalten. Die Hg–Hg-Abstände innerhalb der Schraube betragen 3.583 und 3.587 Å. Zwischen den Schrauben bestehen nur van der Waals'sche Kontakte zwischen den nach außen gelegenen Methylgruppen. Nur zwei CH₃ \cdots CH₃-Kontakte sind dabei kürzer als 3.9 Å: C(10) \cdots C(18'') = 3.83 Å und C(26) \cdots C(38'') = 3.74 Å. Zwei weitere sind kürzer als 4.0 Å.

Wegen der niedrigen monoklinen Symmetrie muß die 4₁-Schraube aus zwei symmetriungleichen Molekülen aufgebaut sein. Jedoch stimmen diese beiden Moleküle weitgehend in ihren Abmessungen und ihrer räumlichen Struktur überein, wie aus

⁴⁾ H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, *Acta Crystallogr.* **17**, 1040 (1964).

⁵⁾ R. Allmann, *Acta Crystallogr.* **22**, 432 (1967).

⁶⁾ W. R. Busin und H. A. Levy, *Acta Crystallogr.* **17**, 142 (1964).

Abb. 1 ersichtlich, in der ein Molekül um 90° geschwenkt wurde, wodurch beide Moleküle parallel zueinander liegen. Bei der folgenden Betrachtung genügt es deshalb, nur die Mittelwerte der Abb. 2 heranzuziehen.

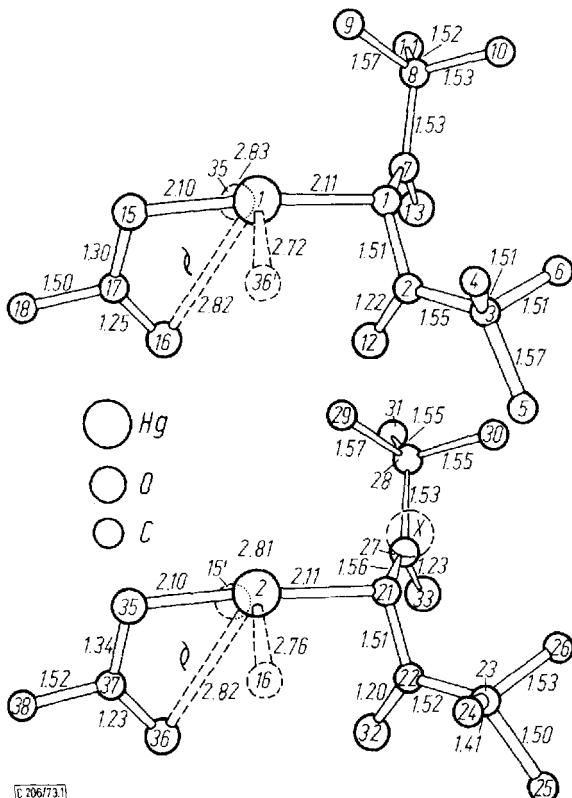


Abb. 1. Projektion der beiden symmetrieunabhängigen Dipivaloylmethan-quecksilber-acetat-Moleküle (2) auf die x,z -Ebene. Das obere Molekül wurde gegenüber der Abb. 4 um 90° gedreht, damit beide Moleküle parallel liegen. In den Kreisen stehen die Atomnumerierungen aus Tab. 1, daneben die Bindungslängen

Der Winkel C—Hg—O ist mit 175° fast gestreckt (in **1**: 170° , in **3**: 176°). Der Hg—O-Abstand von 2.10 (1) Å ist nur insignifikant länger als in Hg-Acetat **3** (2.08 (3) Å). Der Hg—C-Abstand mit 2.11 (2) Å scheint aber tatsächlich kürzer zu sein als in **1** (2.16 (3) Å). In **1** sind die Hg—C-Abstände aber gegenüber dem gewöhnlichen Abstand (2.07 Å⁷) auffallend groß.

Da der kovalente Radius von C (0.77 Å) um 0.11 Å größer ist als der von O (0.66 Å), sollten sich die Hg—C- und die Hg—O-Bindung auch um diesen Betrag unterscheiden. Statt dessen sind die beiden Bindungen in **2** jedoch fast gleich lang, was auf eine Schwächung der Hg—O-Bindung hindeutet (Bindungsordnung Hg—O \approx 0.8). Zum Vergleich seien hier noch einige andere Hg—O-Abstände aufgeführt: in $\text{HgCrO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$:

⁷⁾ L. E. Sutton, Tables of Interatomic distances, Suppl., Chem. Soc., London 1965.

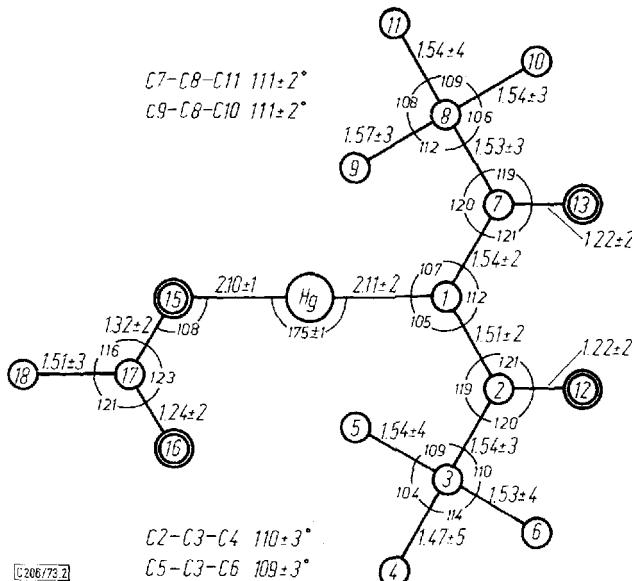


Abb. 2. Gemittelte Bindungslängen und -winkel in 2. Die Standardabweichungen der Winkel betragen $\pm 2^\circ$, die um C(3) bis 3° . Die Bindungslängen sind leicht korrigiert (lower bound⁶⁾)

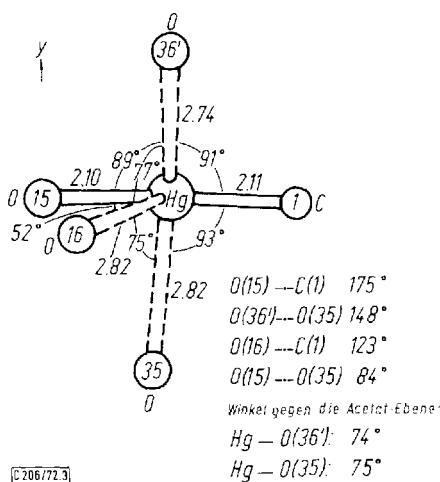


Abb. 3. Umgebung der Hg-Atome in 2. Die Abstände und Winkel sind über beide Moleküle gemittelt

2.05 und 2.06 Å, Winkel O—Hg—O = 176⁸⁾, in $\text{Hg}_2\text{OOHClO}_4$: 1.93–2.10 Å, Mittel 2.02 Å, Winkel = 172⁹⁾, und in HgO : 2.03 Å, Winkel = 179¹⁰⁾. Danach beträgt der normale Hg—O-Einfachbindungsabstand ungefähr 2.03 Å.

⁸⁾ K. Aurivillius, Acta Chem. Scand. **26**, 2113 (1972).

⁹⁾ G. Johansson und E. Hansen, Acta Chem. Scand. **26**, 796 (1972).

¹⁰⁾ K. Aurivillius, Acta Crystallogr. **9**, 685 (1956).

Atomparameter von Dipivaloylmethan-quecksilber-acetat **2** nach der letzten Verfeinerung ($R = 5.3\%$). $\bar{\sigma}(xyz)$ ist der über alle drei Koordinaten gemittelte absolute Fehler in 10^{-3} \AA

| Atom | $x \cdot 10^4$ | $y \cdot 10^4$ | $z \cdot 10^4$ | $\bar{\sigma}(xyz)$ | B | Atom | $x \cdot 10^4$ | $y \cdot 10^4$ | $z \cdot 10^4$ | $\bar{\sigma}(xyz)$ | B |
|-------|----------------|----------------|----------------|---------------------|-----------------------|----------|---------------------|----------------|----------------|---------------------|-----------------------|
| Hg(1) | 1997.9 | 2860.8 | 1512.4 | 0.6 | (3.29) \AA^2 | Hg(2) | 2050.1 | 325.6 | 3234.2 | 0.6 | (3.42) \AA^2 |
| C(1) | 1089 | 2729 | 1118 | 17 | 4.0 (3) | C(21) | 2022 | 179 | 4914 | 15 | 3.2 (3) |
| C(2) | 923 | 2827 | 2214 | 17 | 3.9 (3) | C(22) | 2644 | 221 | 5529 | 16 | 3.7 (3) |
| C(3) | 377 | 3524 | 2295 | 21 | 6.2 (5) | C(23) | 2798 | 912 | 6599 | 22 | 6.1 (5) |
| C(4) | 446 | 4763 | 1922 | 27 | 8.8 (6) | C(24) | 2880 | 2113 | 6112 | 47 | 16.6 (15) |
| C(5) | 338 | 3526 | 3536 | 33 | 11.4 (9) | C(25) | 3399 | 614 | 7206 | 41 | 14.3 (12) |
| C(6) | -136 | 2970 | 1525 | 37 | 12.4 (10) | C(26) | 2424 | 561 | 7401 | 32 | 10.2 (8) |
| C(7) | 948 | 1536 | 600 | 18 | 4.5 (4) | C(27) | 1743 | -1024 | 5074 | 17 | 4.2 (3) |
| C(8) | 867 | 1407 | -648 | 20 | 5.6 (4) | C(28) | 1089 | -1178 | 4837 | 18 | 4.7 (4) |
| C(9) | 1335 | 2110 | -1089 | 24 | 7.1 (5) | C(29) | 771 | -405 | 3845 | 21 | 6.1 (5) |
| C(10) | 262 | 1844 | -1182 | 30 | 9.6 (8) | C(30) | 912 | -804 | 5910 | 24 | 7.2 (5) |
| C(11) | 927 | 130 | -952 | 31 | 9.9 (8) | C(31) | 915 | -2475 | 4579 | 27 | 8.4 (6) |
| O(12) | 1194 | 2290 | 3015 | 14 | 6.2 (3) | O(32) | 3010 | -292 | 5192 | 12 | 5.4 (3) |
| O(13) | 855 | 694 | 1134 | 13 | 6.0 (3) | O(33) | 2051 | -1856 | 5448 | 13 | 6.0 (3) |
| O(15) | 2397 | 2889 | 2046 | 10 | 3.9 (2) | O(35) | 2139 | 395 | 1592 | 10 | 3.6 (2) |
| O(16) | 2666 | 2389 | 3635 | 11 | 4.2 (2) | O(36) | 3053 | -74 | 2430 | 11 | 4.0 (2) |
| C(17) | 3032 | 2566 | 3077 | 16 | 3.5 (3) | C(37) | 2686 | 144 | 1585 | 15 | 3.1 (3) |
| C(18) | 3662 | 2559 | 3605 | 21 | 5.7 (4) | C(38) | 2837 | 150 | 462 | 20 | 5.4 (4) |
| | | | | | X | 1626 | 1720 | 5111 | 15 | 7.4 (3) | |
| Hg(1) | B_{11} | B_{22} | B_{33} | B_{12} | B_{13} | B_{23} | | | | $\bar{\sigma}(B)$ | |
| Hg(2) | 2.97 | 3.40 | 3.51 | 0.36 | 0.56 | 0.15 | 0.03 \AA^2 | | | 0.03 | |
| | 3.50 | 3.41 | 3.35 | 0.24 | 1.56 | 0.31 | 0.03 | | | | |

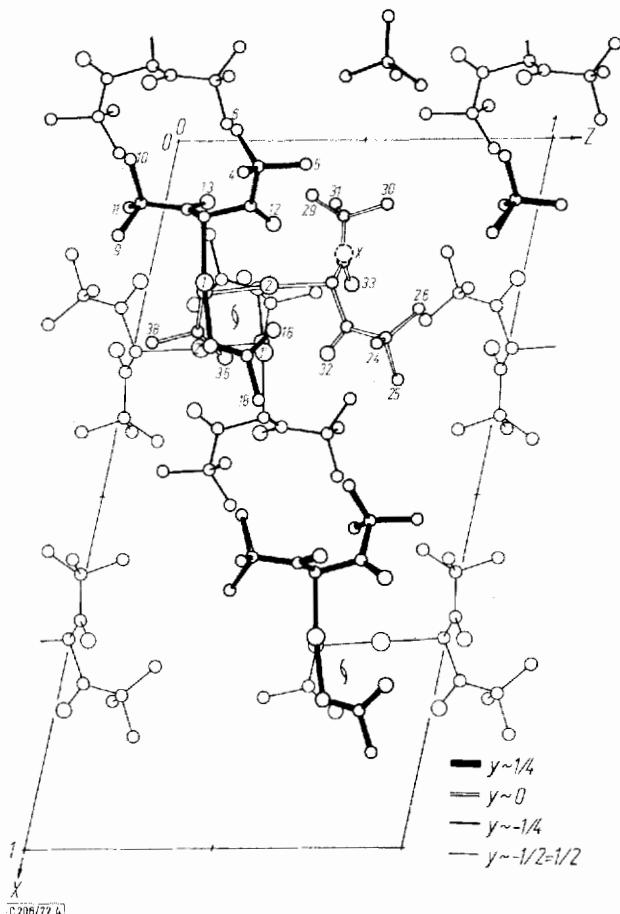


Abb. 4. Packung der Moleküle in der Zelle. Die verschiedenen Höhen über der Zeichenebene (y -Wert aus Tab. 1) sind durch verschiedene Strichstärken angedeutet. Um die kristallographische 2_1 -Achse in $1/4$, y , $1/4$ liegt die eine 4_1 -Molekülschraube. Von der zweiten, entgegengesetzt laufenden 4_3 -Schraube um $3/4$, y , $3/4$ sind nur 2 Moleküle eingezeichnet

Die Acetatreste in **2** zeigen, wie aufgrund der IR-Spektren zu erwarten, deutlich unterschiedliche C—O-Bindungslängen von 1.32 (2) und 1.24 (2) Å. Im Hg-Acetat **3** sind die C—O-Abstände dagegen praktisch gleich (1.31 (5) bzw. 1.29 (5) Å).

Die Trennung der beiden gleichstarken C—O-Bindungen im freien Acetation in eine längere mit mehr Einfachbindungscharakter (Bindungsordnung 1.35) und eine kürzere mit mehr Doppelbindungscharakter (Bindungsordnung 1.85) in **2** entspricht etwa der, die in den dimeren Carbonsäuren mit C—O-Bindungslängen von 1.36 und 1.24 Å⁷⁾ gefunden wird. Obwohl die IR-Spektren also die Unterschiede in den C—O-Abständen innerhalb des Acetatrestes von **2** gegenüber **3** richtig anzeigen¹⁾, ist es nicht möglich, aus den C—O-Valenzschwingungen allein eine Aussage über die Bindung zum Quecksilber zu machen. In **2** und **3** ist ein O-Atom etwa gleichstark an das Quecksilber gebunden, die O···Hg-Nebenbindungen des anderen Sauerstoffs lassen sich aus dem

IR-Spektrum nicht entnehmen, haben aber auch Einfluß auf das Verhältnis beider C—O-Abstände.

Der Ladungsausgleich zwischen O^{8-} und Hg^{28+} erfolgt durch die $Hg \cdots O$ -Nebenbindungen. $Hg(2) \cdots O(15') = 2.81 \text{ \AA}$ und $Hg(1) \cdots O(35) = 2.83 \text{ \AA}$ sind die einzigen Bindungen zu den kovalent an Hg gebundenen O-Atomen (Bindungsordnung ≈ 0.07 , berechnet nach $d(n) = d(1) - 0.7 \log n^{11)}$ mit $d(1) = 2.03 \text{ \AA}$). Diese Bindungen stehen praktisch senkrecht auf der Linie O—Hg—C und bilden mit der Ebene durch den Acetatrest und Hg einen Winkel von 75° .

Die Atome O(16) bzw. O(36) bilden je zwei Nebenbindungen, davon eine in der Acetatebene zu dem an O(15) bzw. O(35) gebundenen Hg: $Hg(1) \cdots O(16) = 2.82$ und $Hg(2) \cdots O(36) = 2.82 \text{ \AA}$ (Bindungsordnung ≈ 0.07). Jedoch wird diese Nachbarschaft durch die kovalenten Bindungen erzwungen und muß nicht unbedingt eine Nebenbindung bedeuten. Der Ladungsausgleich für O(16) und O(36) erfolgt vielmehr in der Hauptsache durch die Bindungen $Hg(1) \cdots O(36') = 2.72 \text{ \AA}$ und $Hg(2) \cdots O(16) = 2.76 \text{ \AA}$ (Bindungsordnung ≈ 0.10). Diese Bindungen bilden mit der Acetatebene ebenfalls einen Winkel von 74° (vgl. Abb. 3).

Die verbleibenden Überschußladungen an O(15) (bzw. O(35)) und Hg könnten durch eine teilweise π -Donatorbindung $O^{1+} \cdots Hg^{1-}$ ausgeglichen werden. Dafür spricht, daß sich das Hg-Atom in der Ebene der Acetatgruppe befindet (ebenso in 3). Die $Hg \cdots O$ -Nebenbindungen stehen fast senkrecht auf dieser Ebene (75° ; 60° in Hg-Acetat 3). Eine Erweiterung des π -Systems des Acetatrestes bis zu dem Hg-Atom könnte auch die verkürzte O(15)—C(17)-Bindung erklären (1.32 \AA statt der erwarteten 1.36 \AA).

Die Keto-Sauerstoffatome O(12) bzw. O(32) sind von Hg(1) und Hg(2) je 3.01 (2) \AA entfernt. Diese Abstände sind um 0.1 \AA größer als die Summe der van der Waals'schen Radien und können nicht mehr als Nebenbindungen angesehen werden. Die weiter außen liegenden O(13) und O(33) sind sogar mindestens 3.43 \AA von Hg entfernt. So liegen in den Ketogruppen mit C—O = 1.22 \AA reine Doppelbindungen vor.

Die Dipivaloylmethanreste sind nicht eben wie in 1, sondern die beiden $\begin{array}{c} C \\ \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ C \end{array} = O$ -Gruppen innerhalb eines Moleküls stehen mit 70° fast senkrecht aufeinander. Die $C=O$ -Gruppen mit O(12) bzw. O(32) bilden mit der Acetatebene einen Winkel von 37° , die weiter außen liegenden Gruppen mit O(13) bzw. O(33) einen von 73° . In 1 sind dagegen die fast parallel stehenden $C=O$ -Bindungen des einen Dipivaloylmethanrestes über einen $Hg \cdots O$ -Abstand von 2.70 \AA an das Hg-Atom des Nachbarmoleküls gebunden, wodurch die Hg—C-Hauptbindung geschwächt wird: $Hg—O = 2.18$ (3) \AA , im Vergleich mit 2.11 \AA in 2 und 2.13 \AA im anderen Dipivaloylmethanrest von 1, der an keiner $Hg \cdots O$ -Nebenbindung beteiligt ist. Außerdem ist in 1 der eine zentrale C—C—C-Winkel auf 120° aufgeweitet, was ebenfalls einen partiellen sp^2 -Charakter des an Hg gebundenen C anzeigt. Dieser C—C—C-Winkel in 2 entspricht mit 112° dem im zweiten Dipivaloylmethanrest von 1 (113°), in dem die $C=O$ -Gruppen ebenfalls nicht parallel stehen und nicht an Quecksilber koordiniert sind.

¹¹⁾ L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 542 (1947).

Zum Schluß sei noch auf die Deutung des gefundenen X-Atoms eingegangen, das in Abb. 1 und 4 angezeigt ist. Sein Abstand zu C(21) beträgt 2.04 Å und die Bindungswinkel betragen $\text{Hg}(2)-\text{C}(21)-\text{X} = 105^\circ$, $\text{C}(22)-\text{C}(21)-\text{X} = 110^\circ$ und $\text{C}(27)-\text{C}(21)-\text{X} = 122^\circ$, d. h. X ergänzt die tetraedrische Umgebung von C(21). In dieser Richtung liegt aber auch das nicht bestimmte Wasserstoffatom, das von der X-Lage nur 1.0 Å entfernt sein sollte. Der Abstand $\text{C}(21)-\text{X} = 2.04$ Å entspricht nun gerade einem Hg—C-Abstand, weshalb vermutet wird, daß Hg(2) statistisch in ungefähr 5 % aller Fälle die Lage X einnimmt. Der an Hg gebundene Acetatrest würde dann gerade in die größte Lücke zwischen den gefundenen 4_1 -Schrauben hineinragen (Abb. 4). Das würde bedeuten, daß beim Einbau von **2** in den Kristall der Dipivaloylmethanrest ab und zu so einrasten kann, daß die Substituenten an C(21) (H und Hg samt Acetatrest) die Plätze vertauscht haben. Dieser „vertauschte“ Acetatrest konnte jedoch in der Δ -Fouriersynthese nicht gefunden werden. Zum X-Atom besteht nur eine Nebenbindung $\text{X}\cdots\text{O}(12)$ von 2.66 Å. Der nächst größere Abstand ist $\text{X}\cdots\text{O}(16)$ mit 3.48 Å, und alle übrigen intermolekularen Kontakte sind größer als 3.8 Å.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung.

[206/73]