

168. Revidierte Struktur des Makrodiolids Colletodiol

von René Amstutz, Ernst Hungerbühler und Dieter Seebach

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum,
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

(10. VII. 81)

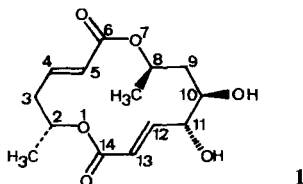
Revised Structure of the Macrodiolide Colletodiol

Summary

An X-ray analysis shows that the vicinal glycol unit of colletodiol has the *threo*- rather than the previously assigned *erythro*-configuration (see **1**, Fig. 1 and Fig. 3). Together with the correlative assignments of (2*R*)- and (8*R*)-absolute configurations by *MacMillan & Simpson* the centers of chirality of colletodiol **1** are now established to be (2*R*, 8*R*, 10*R*, 11*R*).

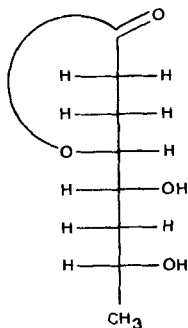
Bei Untersuchungen mit dem Ziel einer Totalsynthese [1] [2] von Colletodiol **1** ergaben sich Zweifel, nicht an der Konstitution [3] [4], aber an der von *MacMillan & Simpson* abgeleiteten Konfiguration dieses Makrodiolids [4].

Die Zuordnung der absoluten Konfiguration an den Chiralitätszentren C(2) und C(8) basiert auf chemischer Korrelation. Chiroptische Daten¹⁾ und Acetonid-



1

¹⁾ Bei Anwendung der *Hudson-Lactonregel* [5] auf das Abbauprodukt **2** leiten wir *R*-Konfiguration an C(11) von Colletodiol ab, während *MacMillan & Simpson* zur umgekehrten Zuordnung gelangten [4].



2

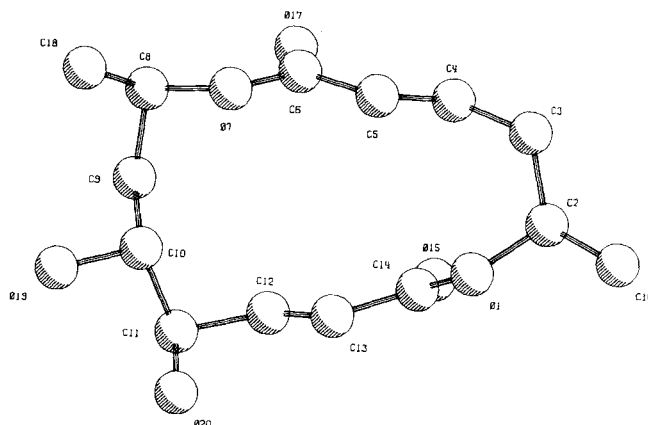


Fig. 1. Struktur von Colletodiol (1) ohne H-Atome (Die Zeichnung wurde mit dem Programm PLUTO (Cambridge Crystallographic Data Center) angefertigt)

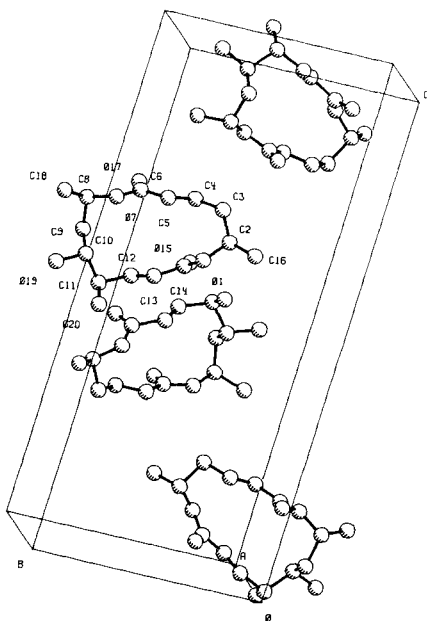


Fig. 2. Packungsdichte von Colletodiol (1)

bildung ohne nennenswerte Veränderung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums wurden als Argumente für die (10*R*, 11*S*)-*erythro*-Konfiguration von Colletodiol verwendet [4].

Wir führten jetzt eine Röntgenstrukturanalyse von Colletodiol durch²⁾3). Das Resultat ist aus der Formel 1 und aus der *Figur 1* ersichtlich.

2) Wir danken Herrn Prof. Dr. J.D. Dunitz für die Erlaubnis, alle Einrichtungen und Rechenprogramme seiner Arbeitsgruppe zu benutzen.

3) Herrn Prof. Dr. J. MacMillan von der School for Chemistry, The University of Bristol, England, danken wir für eine Probe von Colletodiol.

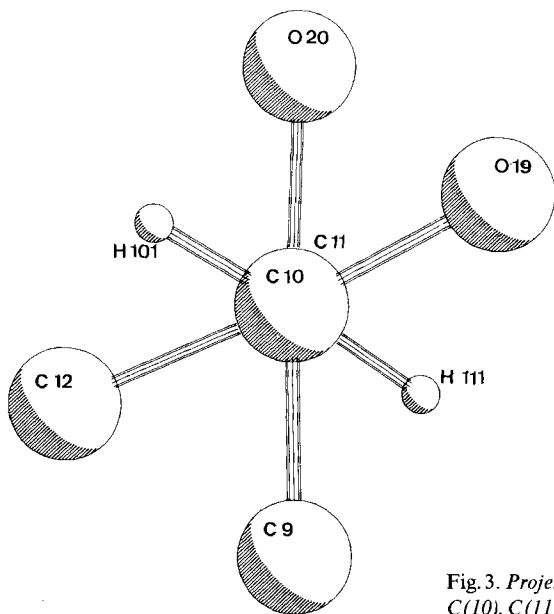


Fig. 3. Projektion entlang der C(10), C(11)-Bindung in Colletodiol (1)

Beschreibung der Struktur. - Colletodiol (1) liegt im Kristall als Dimeres vor, welches durch eine H-Brücke von 2.89 Å zwischen O(19) und O(20) der zweiten Molekel zusammengehalten wird (Fig. 1 und 2). Die beiden Carbonylgruppen (C(6)=O(17) und C(14)=O(15)) stehen bezüglich des 14-gliedrigen Ringes *cis* zueinander und bilden mit den C(5), C(4)- bzw. C(13), C(12)-Doppelbindungen leicht verdrillte α, β -ungesättigte Carbonylsysteme [Torsionswinkel O(17) C(6) C(5) C(4)=8,4° und O(15) C(14) C(13) C(12)=13°].

Eine Projektion (Fig. 3) entlang der C(11), C(10)-Bindung zeigt, dass die bis anhin unklaren Konfigurationen an den Atomen C(10) und C(11), mit dem Wissen um die absolute Konfiguration an C(2) und C(8) [4] mit *R, R* also *threo* definiert werden muss. Auch die Acetonidbildung, welche bei der Diskussion der Konfiguration des Colletodiols [4] als Indiz für die *erythro*-Anordnung verwendet wurde, ist ohne konformative Änderungen des Ringes möglich.

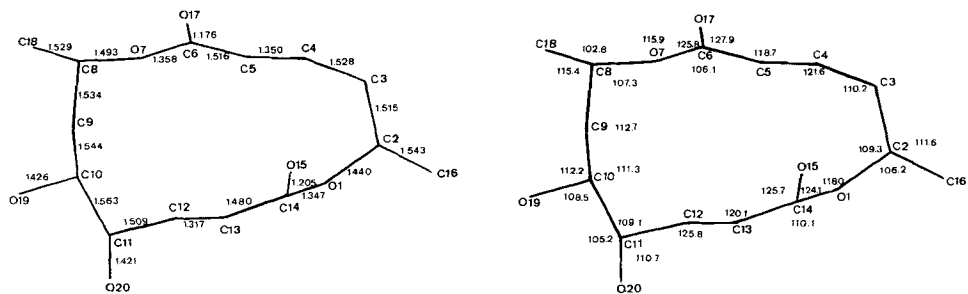


Fig. 4. Bindungslängen (in pm, $\sigma \leq 2$ pm) und Bindungswinkel (in $^\circ$, $\sigma \leq 1.5^\circ$) in Colletodiol (1)

Röntgenstrukturanalyse von (I) (Mol-Gew.: 284.31). - Ein auf einer Glasnadel mit *Araldit* befestigter Einkristall mit den Ausmassen $0,1 \times 0,2 \times 0,4$ mm ergab folgende Kristalldaten: $a = 5.439$ Å, $b = 10.947$ Å, $c = 24.179$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.31$ g/cm³. Diese Daten zusammen mit den systematischen Absenzen $h00, 0k0, 00l$; $h, k, l = 2n + 1$ bestimmten die Raumgruppe zu $P_{2_1^2}2_1$.

Ausmessen von 1506 Reflexen (davon 610 mit $I > 3\sigma_I$) auf einem *Enraf-Nonius-CAD4*-Diffraktometer bei RT. und Lösen des Phasenproblems mit direkter Methode des Programmes *MULTAN* [6], isotropes und anschliessend anisotropes Verfeinern der Nicht-H-Atome nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab einen *R*-Wert von 0.083. Zufügen der durch eine Differenzfourier kontrollierten, berechneten H-Atome und nochmaliges Verfeinern aller Atome verbesserten den *R*-Faktor auf 0.054 ($R = \Sigma \|F_{\text{obs.}}| - |F_{\text{ber.}}\| / \Sigma |F_{\text{obs.}}|$).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *D. Seebach & E. Hungerbühler*, 'Modern Synthetic Methods 1980', Ed.: R. Scheffold, Salle + Sauerländer Verlag, Frankfurt und Aarau 1980.
- [2] *E. Hungerbühler*, Dissertation Nr. 6862, ETH-Zürich 1981.
- [3] *J. MacMillan & R. J. Pryce*, *Tetrahedron Lett.* 1968, 5497; *J. W. Powell & W. B. Whalley*, *J. Chem. Soc. (C)* 1969, 911.
- [4] *J. MacMillan & T. J. Simpson*, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1973, 1487.
- [5] *C. S. Hudson*, *J. Am. Chem. Soc.* 32, 338 (1910).
- [6] *G. Germain, P. Main & M. M. Woolfson*, *Acta Crystallogr. Sect. A* 27, 368 (1971).