

# Die Struktur des Erythrins

von

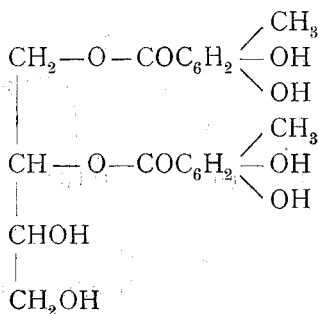
Ernst Zerner.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Juni 1914.)

Das in einer Reihe von Flechten vorkommende Erythrin (auch Erythrinsäure genannt) ist Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, an die sich die besten Namen knüpfen. Wenn wir von den etwas phantastischen von Juillard<sup>1</sup> aufgestellten Konstitutionsformeln absehen — soweit sie die Lecanorsäure betreffen, sind sie ja auch schon experimentell mit Sicherheit widerlegt — so sind im wesentlichen zwei Strukturformeln für das Erythrin aufgestellt worden, die eine von de Luynes,<sup>2</sup> die andere in neuerer Zeit von O. Hesse.<sup>3</sup>

De Luynes gibt dem Erythrin die Formel eines zweifach orsellinsäuren Erythrits:



<sup>1</sup> Bl. (3), 31, 610 (1904).

<sup>2</sup> A. 132, 355 (1864); C. r. 59, 81 (1864); Beilstein, II, 1752.

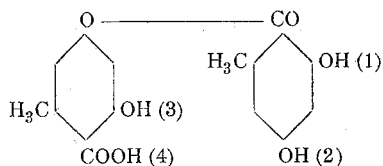
<sup>3</sup> J. pr. (2), 62, 471 (1900); Beilstein, II, 1032.

wobei natürlich unentschieden bleibt, welche Hydroxyle des Erythrits an der Veresterung der beiden Orsellinsäuremoleküle beteiligt sind.

Diese Formulierung leidet jedoch, wie schon O. Hesse<sup>1</sup> zum Teil hervorgehoben hat, an zwei Mängeln. Zunächst erkennt sie dem Erythrin keine freie Carboxylgruppe zu und läßt infolgedessen die sauren Eigenschaften des Erythrits, speziell die Löslichkeit in Natriumbicarbonat, unerklärt. Insbesondere aber steht sie im Widerspruch mit der Tatsache, daß das Erythrin bei der Hydrolyse oder Alkoholyse in Pikoerythrin (einer Kombination von 1 Mol Orsellinsäure und 1 Mol Erythrit) und Orsellinsäure, beziehungsweise Orsellinsäureester zerfällt. Denn nach der Formel de Luynes' sind beide Orsellinsäurereste gleichmäßig mit dem Erythrit verbunden, und es ist nicht einzusehen, warum der eine durch Wasser oder Alkohol abspaltbar sein sollte und der andere nicht.

Um diese Widersprüche zu beseitigen, stellt Hesse<sup>2</sup> eine neue Formel für das Erythrin auf, die es als Lecanorylerythrit erscheinen läßt. Ich möchte nun zeigen, daß aus rein theoretischen Erwägungen auch diese Konstitutionsformel nicht aufrechterhalten werden kann.

Die Struktur der Lecanorsäure ist in letzter Zeit durch Emil und Hermann O. L. Fischer<sup>3</sup> auf synthetischem Wege einwandfrei bewiesen worden:



Wenn also das Erythrin wirklich Lecanorylerythrit ist, so kommen nur noch vier Möglichkeiten für diesen Körper

<sup>1</sup> J. pr. (2) 57, 258 (1898).

<sup>2</sup> L. c.

<sup>3</sup> B. 46, 1138 (1913).

in Betracht, der Erythrit kann an einem der drei Hydroxyle haften oder an der Carboxylgruppe.

Nach Hesse<sup>1</sup> soll es zwei ineinander leicht umwandelbare Modifikationen des Erythrins geben, eine, die in Natriumbicarbonat löslich ist, und eine zweite, durch Erhitzen aus der ersten entstehende, die kein freies Carboxyl mehr enthält. Die erste könnte den Erythrit in Stellung 2, die zweite an der Carboxylgruppe in Stellung 4 tragen.

Ich halte zwar eine Tautomerisierung in diesem Sinne, bei welcher das ganze Erythritmolekül eine Wanderung erfahren müßte, für höchst unwahrscheinlich, allein, selbst ihre Möglichkeit vorausgesetzt, kann wenigstens die in Natriumbicarbonat lösliche Modifikation, die also noch eine freie Carboxylgruppe enthalten muß, nicht die Formel eines Lecanorylerythrins haben, und zwar aus folgenden Gründen:

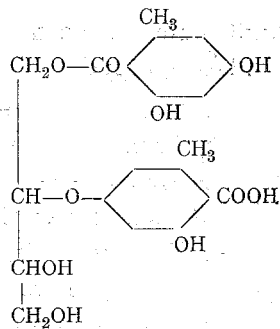
Unter der Annahme, daß die Carboxylgruppe frei bleibt, sind nur noch drei mögliche Haftstellen für den Erythrit vorhanden, die drei Hydroxyle. In 1 und 2 kann aber der Erythrit nicht stehen, denn sonst müßte man bei der Alkoholyse mit Methylalkohol nicht Orsellinsäuremethylester und Pikoerythrin, sondern Orsellinsäure und Pikoerythrinmethylester erhalten, wie sofort bei Betrachtung der Formel der Lecanorsäure klar wird. Der Erythrit muß also an der linken Seite des Moleküls hängen. Aber auch Stellung 3 ist unmöglich, denn das Pikoerythrin gibt ebenso wie das Erythrin eine violettrote Eisenreaktion, ähnlich der Salicylsäure. E. Fischer und Hoesch<sup>2</sup> haben aber gezeigt, daß nur diejenigen Orsellinsäurederivate eine Eisenreaktion liefern, welche das zur Carboxylgruppe orthoständige Hydroxyl frei haben

Daraus geht die Unmöglichkeit der Hesse'schen Formel hervor. Hingegen scheint mir, daß folgende Formel den Eigenschaften des Erythrins vollkommen gerecht wird.

---

<sup>1</sup> J. pr. [2] 23, 141 (1906).

<sup>2</sup> A. 391, 351 (1912).



Nach dieser Formel wäre also das Erythrin eine gleichzeitig äther- und esterartige Kombination von Orsellinsäure und Erythrit, wobei selbstverständlich wiederum offen bleibt, welche Hydroxyle des Erythrins an der Paarung teilnehmen. Das esterartig gebundene Molekül Orsellinsäure wird schon durch Hydrolyse, beziehungsweise Alkoholyse abgespalten, Erythrin und Pikroerythrin sind noch Säuren, daher ihre Löslichkeit in Natriumcarbonat, das Pikroerythrin endlich gibt noch die violette Eisenreaktion, da das orthoständige Hydroxyl frei ist.