

グリチルリチン—アンモニウム塩より 純グリチルリチンの調製並にその定量

舟 木 行 雄

緒 言

グリチルリチン (Glycyrrhizin=Glycyrrhizinic acid) は甘草 (*Glycyrrhiza glabra* Linné) の根にカリウム塩として存在している。分子式 $C_{42}H_{62}O_{16}$, 分子量 822.96 を有し, 酸性サポニンに属する三塩基性酸で, トリテルペン酸 Glycyrrhetic acid が2分子の hexuromic acid からなる二糖体とグルコシド結合をなしている。¹⁾

特有の強い甘味を有し, 古来より漢方薬に使用されていたが, 近年, 医薬品, タバコの調味料, 食品の調味料として使用されている。

著者は甘草根よりグリチルリチンをアンモニウム塩として抽出したものを実験に使用し, これより純グリチルリチンの調製法を考え, 純グリチルリチンの定量を試みた。

実験 I 純グリチルリチンの調製

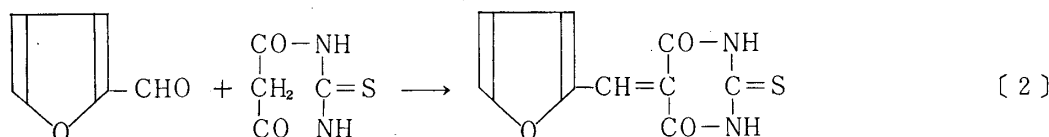
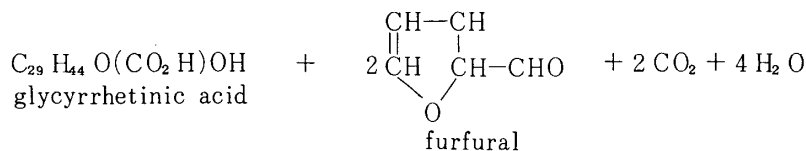
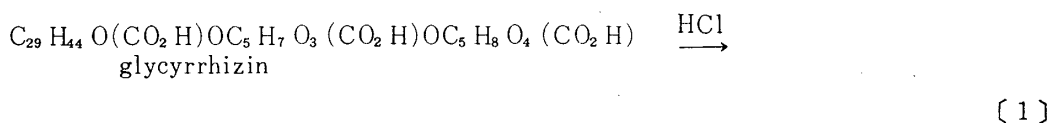
グリチルリチン— NH_4 20g を1%硫酸水溶液 1.5l 中に入れ水浴上で加温溶解する。約1時間後に自濁を生じはじめ, 沈澱してくる。この沈澱を熱時吸引濾過し, 約 500ml の熱水で3回以上洗滌し, 80°C で乾燥すると約 12g のグリチルリチンが得られた。これを60%エタノールで再結晶すると約 5g の純グリチルリチンを得た。²⁾

分解点 218°, 比旋光度 $[\alpha]^{17}_D +46.2^\circ$ (C. 1.5 in alcohol)

この結晶には NH_3^+ を認めず, 濾液には遊離のウロン酸を認めない。³⁾

実験 II 純グリチルリチンの定量

原理: グリチルリチン1モルは酸により加水分解され1モルの glycyrrhetin と2モルのグルクロン酸を生ずる〔1〕式。このグルクロン酸を 12.5% の塩酸と蒸留し, この時定量的に生ずるフルフラールを thiobarbituric acid と縮合させ難溶性の furfralthiobarbituric acid とし



て沈澱させる〔2〕式。これを秤量して元のグリチルリチンの量を求める。⁴⁾

12回の実験により 200 mg より平均 29.60 mg を得た。これよりグリチルリチン 100 g より **furfuralthiobarbituric acid** 14.8 g に相当する。故にグリチルリチンの重量 Ag よりの **furfaraltioarbituric acid** の生成量を Bg とすれば含量 %x は次の式で表わされる。⁵⁾

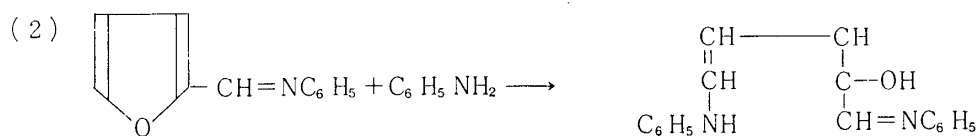
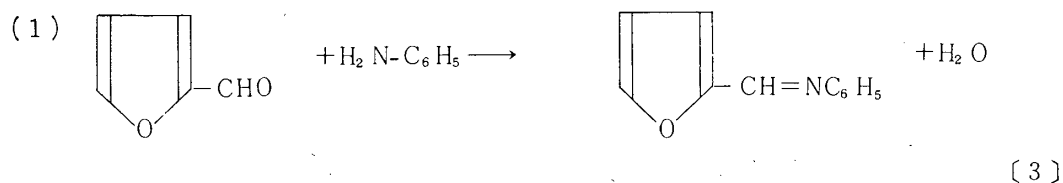
$$x = \frac{B \times 100}{14.8} \times A$$

方法：純グリチルリチン 200 mg を 200ml の蒸留フラスコに入れ、12.5 %塩酸 100 ml を加えてよく混和し、流動パラフィン 3~4 ml を加えて油浴中で 155°C に加熱し、グリチルリチンの分解による **furfural** を蒸留する。留液 30 ml を得る毎に蒸留フラスコに付した分液濾斗より 12.5 %塩酸 30 ml を追加しながら蒸留をつづけ、酢酸アニリン試液を含ませた濾紙片に留液を触れて赤色がなくなるまで蒸留する。⁶⁾ 留液を綿栓で濾過し、濾液に 2・Thiobarbituric acid の結晶 50 mg を 12.5 %塩酸 50 ml に少し加熱し、濾過したものを加え、16時間放置し、生ずる黄色の **furfuralthiobarbituric acid** を秤量せるガラスフィルター（グーチ）に集め、105°C で乾燥し、秤量してグリチルリチンに採算する。

結 語

この定量法は **pentose** の定量法の応用であり、決定的な定量法とはいえないが、簡単に実験できる方法と考える。

又、**furfural** は酢酸アニリン溶液により赤色を呈する特異の呈色反応を有するので、この方



法で **furfural** の蒸留終末点を検知すると同時にこの留液を蒸留水で稀釈して一定量となし、酢酸アニリン試液によって比色定量することも考えられる。

furfural の酢酸アニリンによる呈色反応機構は次の如く考えられる。〔3〕式

文 献

- 1) Ruzicka, *et al.*: *Helv. Chim. Acta*, 26, 2278, 2283 (1943)
- 2) 梅沢純夫：有機化学，第一版（丸善）（1961）
千谷利三：物理化学要論，第一版（三共出版）（1967）
- 3) 薬誌, 71, 949 (1951)
- 4) 京大農芸化学実験書（産業図書）（1950）
薬誌, 71, 949 (1951)
- 5) 薬誌, 71, 950 (1951)
- 6) 薬誌, 71, 945—9 (1951)