

Glycyrrhizin.

Das Glycyrrhizin (Süßholzzucker), welches den Hauptbestandtheil des *Succus liquiritae* ausmacht, wurde zuerst von Döbereiner und Berzelius dargestellt. Der Erstere fällte den kalten Auszug mit Zinnchlorür und zog aus dem Niederschlage mit kochendem Alkohol das Glycyrrhizin. Der Letztere fällte den concentrirten Auszug mit Schwefelsäure, wusch den Niederschlag erst mit saurem, dann mit reinem Wasser aus, löste ihn in Weingeist, neutralisirte mit kohlensaurem Kali, filtrirte und verdampfte die Flüssigkeit zur Trockne. — Berzelius hat auch die Eigenschaften und das Verhalten des Glycyrrhizins gegen Basen näher studirt, indem er in seinem Lehrbuche der Chemie von 1827. Bd. 3. p. 360. schon erwähnt, dass man dasselbe aus der Bleiverbindung mittelst Schwefelwasserstoffs am reinsten darstellen könnte, wenn nicht in der Flüssigkeit das Schwefelblei mechanisch zurückgehalten, und diese weder durch Stehenlassen noch durch Filtriren klar erhalten würde.

Vogel hat nun, behuf einer Elementar-Analyse, sich im Jahre 1842 (*Erdm. Journ. f. pr. Chem. Bd. 28. 1—5.*) diesen Körper dennoch auf die zuletzt angegebene Weise rein dargestellt, indem er die mit Schwefelwasserstoff behandelte Flüssigkeit mehrmals aufkochte, wodurch die Trennung des Schwefelbleies vom Zucker mittelst eines Filters sich leicht bewerkstelligen liess. Wird dann die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und der Rückstand mehrmals in absolutem Alkohol gelöst, so bleibt nach dem Verdampfen das Glycyrrhizin in hellgelben Stücken zurück. Bei 200° C. schmilzt es zu einer dunkelbraunen durchsichtigen Masse. Dasselbe verbrennt mit stark russender Flamme, ohne Asche zu hinterlassen. Der durch Barytlösung entstehende Niederschlag von Zucker-Baryt löst sich in Salzsäure vollständig wieder auf. Es ist unkrySTALLISIRBAR und zeigt auch unter dem Mikroskope keine Spur von Krystallisation. In heissem Wasser ist es leichter löslich als in kaltem; die Auflösung in ersterem gesteht beim Erkalten zu einer Gallerte. — Mit Kupferoxyd verbrannt, erhielt Vogel im Mittel von drei Analysen $C^{62,5} H^{7,6} O^{29,9}$. Das Atomgewicht berechnete derselbe aus der Bleiverbindung zu 1958 und glaubte daraus folgende Formel aufstellen zu müssen: $C^{16} H^{24} O^6$.

Die von Vogel gefundene Zusammensetzung des schwefelsauren Glycyrrhizins dürfte insofern keine constante sein, als er dieselbe durch Fällen der wässrigen Lösung

mittelst Schwefelsäure darstellte und den erhaltenen Niederschlag so lange mit Wasser auswusch, als derselbe noch sauer reagirte. — (Siehe weiter unten.)

In dem Laboratorio zu Giessen hat nun Lade erneuerte Versuche über die Darstellung und Zusammensetzung des Glycyrrhizins angestellt, welche in mehrerer Beziehung von den früheren abweichen.

Lade erschöpfte die Süssholzwurzel mit kaltem Wasser, concentrirte den stark gefärbten Auszug nach Filtration unter Auflösen; trennte den durch Einfluss der Wärme sich abscheidenden grünlichen, stickstoffhaltigen Körper abermals durch ein Filtrum, und setzte zu der klaren Flüssigkeit so lange verdünnte Schwefelsäure hinzu, als noch ein reichlicher Niederschlag entstand. Nach kurzem Stehen backt der anfangs helle, flockige Absatz zu einer zähen, pechartigen, schwarzbraunen Masse zusammen, welche nach dem Abgiessen der Flüssigkeit anfänglich mit säurehaltigem und nachher mit reinem kaltem Wasser so lange geknetet wird, bis der Körper völlig säurefrei und frei von anorganischen Bestandtheilen ist. Hierauf trocknet man dieselbe im Wasserbade und löst die dabei spröde gewordene, glänzende, zerriebene Masse einige Mal in absolutem Alkohol auf, welcher bei ganz gelinder Temperatur wieder verdunstet wird. Von der Abwesenheit der Schwefelsäure versicherte sich Lade durch Glühen des Glycyrrhizins mit kohlensaurem Kalk, Auslaugungen des Rückstandes mit destillirtem Wasser und Prüfen des Filtrats mit Chlorbaryum.

Zerrieben giebt dasselbe ein bräunlich gelbes Pulver, und scheint diese Farbe demselben eigenthümlich zu sein, denn chemisch reine Thierkohle hat gar keinen Einfluss darauf. Sobald letztere aber noch anorganische Bestandtheile enthält, wird die Flüssigkeit farblos und der süsse Geschmack derselben ist verloren. Alkalien färben die Glycyrrhizinlösung tief gelbbraun, und es bedarf einer verhältnissmässig sehr geringen Menge Alkalis, um eine grosse Menge dieses Körpers zu lösen. Mit den Basen geht derselbe überhaupt Verbindungen ein, und werden die meisten Salzlösungen dadurch gefällt. Essigsäures Bleioxyd erzeugt einen gelben flockigen Niederschlag, welcher beim Gefrierpunct des Wassers körnig wird und sich leicht auswaschen lässt. Silberlösung bewirkt einen weissen Niederschlag, den jedoch L. seiner Leichtlöslichkeit halber zur Analyse noch nicht hinlänglich rein erhalten konnte. Die durch etwas Alkali erhaltenen concentrirten Glycyrrhizinlösungen geben mit den meisten Säuren Nieder-

schläge, welche theilweise im Ueberschuss des Fällungsmittels, namentlich bei Anwendung der Essigsäure, löslich sind. Eine constante Verbindung mit einer Säure konnte nicht erhalten werden, da bei fortgesetztem Kneten der Gehalt an Säure abnahm und endlich vollkommen verschwand.

Durch concentrirte Salpetersäure, oder durch Kochen mit verdünnter, entstand ein bitterer, unten näher bezeichneter Körper. Pikrinsalpetersäure vermochte Lade trotz vielfältiger Versuche nicht daraus darzustellen. Schwefelsäurehydrat löst Glycyrrhizin mit brauner Farbe, dasselbe wird aber durch Wasser wieder daraus abgeschieden. Bei anhaltendem Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure geht es nicht in Traubenzucker über, so wie es auch mittelst Hefe nicht in Gährung gebracht werden kann; wesshalb es aus der Gruppe der eigentlichen Zuckerarten ausgeschlossen ist.

In der Wurzel ist dieser Körper an unorganische Basen, wie Kalk und Ammoniak, gebunden, und wird daher durch Zusatz einer stärkern Säure abgeschieden. Der Grund, dass in dem bereits sauer reagirenden Auszuge eine weitere Säuremenge noch mehr Glycyrrhizin fällt, liegt darin, dass Letzteres in stark Säure haltendem Wasser viel weniger löslich ist, als in der nur schwach angesäuerten Flüssigkeit. Die ausserordentliche Menge des im Infusum enthaltenen Ammoniaks zeigt sich beim Zusatz von Kalkmilch schon in der Kälte und noch mehr beim Erwärmen.

Das Glycyrrhizin vollkommen frei von Stickstoff darzustellen, gelang nicht; jedoch war die Menge, welche nie mehr als 0,03 — 0,06 Proc. betrug, nur als Verunreinigung anzusehen. Schwefel war gar nicht vorhanden, denn eine mit Aetzkali gekochte Lösung wurde durch essigsaures Blei nicht im Geringsten geschwärzt.

Aus seinen theils mit chromsaurem Bleioxyd, theils mit Kupferoxyd ausgeführten Analysen, berechnet Lade folgende empirische Formel ($C = 75$ $H = 42,5$):

	berechnet:	gefunden
		im Mittel v. 4 Analysen:
36 Kohlenstoff	61,3	61,26
24 Wasserstoff	6,8	7,25
14 Sauerstoff	31,8	31,69
	99,9	100,20.

Die Bleiverbindung, welche in mehrfacher Beziehung interessant ist, wurde durch Fällen der kalten weingeistigen Lösung mittelst Bleizuckerlösung erhalten.

Wurde nun der Niederschlag auf einem Filter mit Wasser so lange ausgewaschen, als sich noch etwas löste, so erhielt man die im Bleioxyd ärmere Verbindung; geschah dasselbe mit Weingeist, so bekam man ein an Bleioxyd reicheres Bleisalz, und zwar beide in bestimmten Proportionen. Beide, bei 400° C. getrocknet und zerrieben, gaben in Farbe kaum von einander abweichende gelbe Pulver. Mit Weingeist und Schwefelsäure übergossen, zerfielen sie, besonders bei gelinder Wärme, in schwefelsaures Bleioxyd und weingeistige Glycyrrhizinlösung, eine Eigenschaft, welche die Bestimmung des Atomgewichts sehr erleichterte.

Aus der Analyse des mit Weingeist ausgesüßten Niederschlags liess sich folgende rationelle Formel berechnen:

$$\text{C}^{36} \text{H}^{22} \text{O}^{12} + \begin{Bmatrix} \text{Pb O} \\ \text{Pb O} \end{Bmatrix}$$

	berechnet:	gefunden:
36 Kohlenstoff	38,77	37,46
22 Wasserstoff	3,95	4,37
12 Sauerstoff	17,24	18,37
2 Bleioxyd	40,04	39,80
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Die Analyse des mit Wasser ausgewaschenen Niederschlags ergab: $\text{C}^{36} \text{H}^{22} \text{O}^{12} + \begin{Bmatrix} \text{Pb O} \\ \text{H O} \end{Bmatrix}$ als rationelle Formel:

	berechnet:	gefunden:
36 Kohlenstoff	47,52	45,98
23 Wasserstoff	5,05	5,49
13 Sauerstoff	22,88	23,89
1 Bleioxyd	24,51	24,64
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Obgleich nun die berechneten Zahlen mit den gefundenen nicht ganz übereinstimmen, so kann man doch die Annäherung derselben bei einer unkrystallisirbaren Substanz nicht besser verlangen.

Es ergibt sich hieraus ferner die rationelle Formel für das Glycyrrhizin zu:

$\text{C}^{36} \text{H}^{22} \text{O}^{12} + 2 \text{HO}$,
welche letztere 2 HO theilweise oder vollständig in den Verbindungen ersetzt werden können.

Das Oxydationsproduct erhielt man durch Auflösen des reinen Glycyrrhizins in gewöhnlicher oder concentrirter Salpetersäure und nachherigem Fällen mit Wasser, wobei ein gelblich weisser, anfangs käsiger Niederschlag entsteht, welcher auf dem Filter mit Wasser behandelt und im Wasserbade getrocknet, ein ebenso gefärbtes lockeres Pulver bildet. — Es ist löslich in

Weingeist und Aether; sehr schwer in Wasser, welchem es jedoch einen sehr bittern Geschmack und saure Reaction ertheilt. Die Abwesenheit von Pikrinsalpetersäure und Xyloidin geht hervor aus der Unveränderlichkeit selbst nach tagelangem Kochen mit der stärksten Salpetersäure. In alkalihaltigem Wasser ist es leicht löslich, wobei die gelbe Farbe in eine tief orangefarbige übergeht; Säuren schlagen es hieraus unverändert nieder.

Der bei der Analyse gefundene Stickstoff schwankte zwischen 0,4 und 0,6 Proc. und kann also als nicht zur Verbindung gehörig betrachtet werden.

Aus der procentischen Zusammensetzung lässt sich folgende Formel aufstellen: $C^{36}H^{23}O^{17}$.

	berechnet:	gefunden im Mittel v. 3 Analysen:
36 Kohlenstoff.....	57,6.....	57,23
23 Wasserstoff.....	6,1.....	6,03
17 Sauerstoff.....	36,3.....	36,37
	100,0	100,00

(*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 59. p. 224—233.*) *Hz.*

Untersuchung des Kaffees.

Payen lieferte eine neuere Untersuchung des Kaffees, und fand in demselben:

Faser.....	34
Hygroskopisches Wasser.....	12
Fettartige Substanzen.....	10—13
Leim, Dextrin, vegetabilische Säure.....	15,50
Legumin, Casein.....	10
Chloroginat-Kalium-Verbindungen und Caffein...	3,5—5
Stickstoffhaltige Substanz.....	3
(organische)	
Caffein.....	0,8
Festes wesentliches Oel.....	0,001
Gewürzähnliches flüchtiges Oel.....	0,002
Mineralische Substanzen.....	6,997

100 —

Das von Payen dargestellte Caffein hat als Formel $C^8H^{10}Az^2O^3$. Es ist zu bemerken, dass diese Substanz direct erhalten werden kann, indem der Kaffee mit Aether, sodann absolutem Alkohol behandelt wird. Durch Alkohol von 0,60 gewinnt man diese Körper mit andern, welche zunächst eine krystallisirbare Substanz enthält, die zugleich Caffein in ihrer Verbindung hat. Es ist hier neben letzterem auch Kali gegenwärtig durch die früher gedachte organische Säure (*Acide chloroginique*) gebunden.