

CHROM. 12,450

QUANTIFIZIERUNG VON NONYLSÄUREVANILLYLAMID UND ANDEREN CAPSAICINOIDEN IN SCHARFSTOFFGEMISCHEN VON CAPSICUMFRÜCHTEN UND -ZUBEREITUNGEN DURCH GAS-FLÜSSIG-CHROMATOGRAPHIE AN GLASKAPILLARSÄULEN

J. JURENITSCH* und R. LEINMÜLLER

Institut für Pharmakognosie der Universität Wien, Währingerstrasse 25, A-1090 Wien (Österreich)

(Eingegangen am 18. September, 1979; geänderte Fassung eingegangen am 16. Oktober 1979)

SUMMARY

Quantification of nonylic acid vanillylamide and other capsaicinoids in the pungent principle of Capsicum fruits and preparations by gas-liquid chromatography on glass capillary columns

A new method allows the determination of the composition of the pungent principle in Capsicum fruits, extracts and plasters employing simple equipment. After chromatographic purification of crude extracts the vanillylamine moiety of pungent substances is split off by saponification and the resulting carbonic acids are separated as their methyl esters by gas-liquid chromatography on an OV-210 glass capillary column; the proportion of the carbonic acid methyl esters corresponds to the composition of the capsaicinoid mixture.

With an absolute standard deviation of $\pm 1.358\%$, determination of the main components capsaicin and dihydrocapsaicin and of minor amounts of caprylic acid vanillylamide, nordihydrocapsaicin, nonylic acid vanillylamide, decylic acid vanillylamide, homocapsaicin and homodihydrocapsaicin is possible. Quantification of nonylic acid vanillylamide, which is often used as adulterant for Capsicum preparations, is of great importance.

EINLEITUNG

Natürliche Capsaicinoidgemische bestehen aus mindestens zwölf Komponenten, von denen zehn in ihrer Struktur geklärt werden konnten¹. Trotz grossen apparativen Aufwandes erlauben es in der letzten Zeit publizierte Verfahren nicht, die geradkettigen Analogen Capryl-, Nonyl- und Decylsäurevanillylamid (CSVA, NSVA und DSA) nachzuweisen^{2,3}, und auch mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) war es bisher nicht möglich, NSVA von Capsaicin bzw. DSA von Homocapsaicin I und II zu trennen^{4,5}. Zwar kann durch "off-line" Kopplung von HPLC und Massenspektrometrie⁶ der Anteil der einzelnen Verbindungen quantifiziert werden, für Routineanalysen ist dieses Verfahren jedoch zu aufwendig. Vor allem für den Nachweis von NSVA, welches, auf synthetischem Weg billig zugänglich, häufig Capsicum-Zubereitungen beigemischt wird⁷, kommt deshalb

* Korrespondenzautor.

der herkömmlichen Gas-Flüssig-Chromatographie (GLC) der trimethylsilylierten Capsaicinoide an gepackten Säulen^{8,9} nach wie vor grosse Bedeutung zu, obwohl sie, bedingt durch Peaküberlappung, nur die Bestimmung von über 3% liegenden Anteilen NSVA am Scharfstoffgemisch zulässt. Eine Verbesserung der Trennung war schon wegen der daraus resultierenden Erhöhung der Analysengenauigkeit anzustreben.

Zu diesem Zweck schien am besten der Einsatz von Glaskapillarsäulen geeignet, doch zeigte sich bereits in den ersten Vorversuchen, dass die Capsaicinoide weder direkt noch über ihre Trimethylsilyl (TMS)-Derivate getrennt werden konnten. Als Alternative bot sich ein von Kosuge und Furuta¹⁰ zum qualitativen Nachweis verwendetes Verfahren an, bei dem durch Verseifung der Amidbindung der in allen Capsaicinoiden vorhandene Vanillylaminrest abgespalten und die entstandenen Carbonsäuren nach Methylierung gaschromatographisch an Golay Q getrennt wurden. Neben einer Optimierung der Trennung durch Einsatz von Glaskapillarsäulen und einer entsprechenden Eichung für quantitative Analysen, war eine geeignete Probenaufbereitung zu ermitteln, welche die Bestimmung der Scharfstoffzusammensetzung in Capsicum-Früchten, -Extrakten und -Pflastern erlaubt.

EXPERIMENTELLES

Geräte und Substanzen

Geräte. Gaschromatograph, Perkin-Elmer F-33; Integrator, Perkin-Elmer M-2; Schreiber, Perkin-Elmer 56.

Trennbedingungen. Temperatur, Injektor/Flammenionisationsdetektor (FID) 150°, Ofen 120°; Brenngase, Wasserstoff 5.0/synthetische Luft; Trägergas, Stickstoff 4.6, 0.65 ml/min; Glaskapillarsäulen (Perkin-Elmer): Carbowax 20M und OV-210, Länge, 25 m.

Vergleichssubstanzen. Caprylsäure, Pelargonsäure (= Nonylsäure) und Caprinsäure (= Decylsäure) puriss., Fluka (Buchs, Schweiz); Capsaicin (synthetisch) und Dihydrocapsaicin, Merck (Darmstadt, B.R.D.); weitere Capsaicinoide bzw. Capsaicinoidfraktionen vgl. Lit. 1.

Verseifung der Capsaicinoide. Eine Portion von 2–5 mg des Capsaicinoidgemisches oder der Rückstand der mit Methanol-Wasser (95:5) eluierten scharfstoffhaltigen Dünnschichtzone werden in einem 3-ml Reacti-Vial (Pierce, Rotterdam, Holland) mit 0.3 ml 25% wässriger Natronlauge versetzt und 3 h im Autoklaven ("Certoclav", Gruber & Kaja, Wien, Österreich) auf 140° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 10 ml destilliertem Wasser in einen Scheidetrichter übergeführt, vorsichtig mit konz. Schwefelsäure angesäuert und dreimal mit je 10 ml Äther (peroxidfrei) ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Natriumsulfat sicc. und Abdestillieren des Äthers versetzt man den Rückstand mit 10–30 µl ätherischer Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung; 1–3 µl werden zur Gaschromatographie verwendet.

Bereitung von Diazomethan. Aus N-Methyl-N-nitroso-p-toluolsulfonamid (Merck-Schuchardt, Darmstadt, B.R.D.) nach De Boer und Backer¹¹.

Probenvorbereitung

Früchte. 1.0 g *Fructus Capsici* (Sieb V-ÖAB. 9) wird in einem 25-ml fassenden Rundkölbchen mit 10 ml Chloroform p.a. übergossen und auf dem siedenden Wasserbad 1 h unter Rückflusskühlung erhitzt. Das Filtrat dampft man unter vermindertem

Druck zur Trockene ein und nimmt den Rückstand in 0.3 ml Chloroform auf: Auftragslösung zur Dünnschichtchromatographie (TLC).

Für die TLC verwendet man Kieselgel HF₂₅₄-Platten (20 × 20 cm; Schichtdicke, 0.25 mm; lufttrocken); auf jede Platte kann die gesamte Auftragslösung zweier verschiedener Proben mittels einer 500 µl Hamiltonspritze strichförmig aufgetragen werden, indem die Schicht in Laufrichtung in zwei Bahnen geteilt wird. Zur Entwicklung stellt man die Platte in eine mit Chloroform-Diäthyläther (80:20) frisch beschickte Trennkammer (Laufzeit, 40 min).

Anschließend wird die Lage der Capsaicinoid-Zone unter UV-Licht (254 nm) markiert oder, falls notwendig, die Schicht zum Teil abgedeckt und ein schmaler Streifen mit einer 10% methanolischer Lösung von 2,6-Dichlorchinonchlorimid (Merck) besprüht: Die entsprechende Zone wird mit Ammoniakdämpfen blau. Anschließend kratzt man die nicht besprühte capsaicinoidhaltige Kieselgelzone ab, führt in eine 25 ml Schliffeprouvette über, versetzt mit 5 ml Methanol-Wasser (95:5) und lässt die Suspension unter häufigem Umschütteln 30 min stehen. Danach wird zentrifugiert, die überstehende Lösung in einem 3-ml Reacti-Vial eingedampft und der Rückstand wie unter "Verseifung der Capsaicinoide" beschrieben weiterverarbeitet.

Extrakte. 0.1 g Capsicum-Extrakt wird in 500 µl Chloroform gelöst (= Auftragslösung zur TLC) und wie unter "Früchte" beschrieben aufgearbeitet.

Pflaster. Ein Pflasterstück (9 × 6 cm) wird in kleine Streifen zerschnitten und nach Entfernen der Abdeckfolie mit 100 ml 70% Äthanol 1 h unter Rückflusskühlung erhitzt. Nach dem Abkühlen und Entfernen der Stoffteile dampft man unter vermindertem Druck zur Trockene ein. Der Rückstand wird mit 20 ml 70% Äthanol versetzt und 10 min zum Lösen der Capsaicinoide gut umgeschwenkt. Die Lösung (Suspension) wird über 3.0 g Aluminiumoxide neutral "Woelm" (Aktivität I, Säulendurchmesser 1 cm) filtriert und nach dem Nachwaschen mit weiteren 10 ml 70% Äthanol unter vermindertem Druck zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird in 0.4 ml Chloroform gelöst (= Auftragslösung zur TLC). Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter "Früchte" beschrieben; bei manchen Pflastertypen empfiehlt es sich, pro Probe eine ganze Platte (20 × 20 cm) zu verwenden, da die Startflecke sonst nur schwer trocknen.

Auswertung der Chromatogramme. Die Berechnung der Capsaicinoidzusammensetzung erfolgt nach der 100%-Methode¹², wobei die korrigierten Flächenanteile der Carbonsäuremethylester den Capsaicinoidanteilen entsprechen.

Korrekturfaktoren (vgl. unter *Eichung*). Experimentell ermittelt: Caprylsäuremethylester 1.120, Nonylsäuremethylester 1.000, Decylsäuremethylester 0.844; nach Näherungsverfahren bestimmt: 7-Methyloctansäure 1.050, 8-Methyl-6-nonensäure 0.935, 8-Methylnonansäure 0.890, 8-Methyl-6-decensäure und 9-Methyl-6-decensäure (gleiche Retentionszeit) 0.765, 8-Methyldecansäure und 9-Methyldecansäure (gleiche Retentionszeit) 0.740. Die entsprechenden Capsaicinoide sind Tabelle I zu entnehmen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Trennung

Die durch Verseifung von Capsaicinoiden gebildeten Carbonsäuren (Tabelle

TABELLE I

CAPSAICINOIDE GEKLÄRTER STRUKTUR UND DIE DURCH VERSEIFUNG ENTSTEHENDEN CARBONSÄUREN

Capsaicinoide	Carbonsäuren nach Verseifung
Caprylsäurevanillylamid (CSVA)	Caprylsäure (= Octansäure)
Nordihydrocapsaicin (NDHC)	7-Methyloctansäure
Nonylsäurevanillylamid (NSVA)	Nonylsäure (= Pelargon-, Nonansäure)
Capaicin (C)	8-Methyl-6-nonensäure
Dihydrocapsaicin (DHC)	8-Methylnonansäure
Decylsäurevanillylamid (DSVA)	Decylsäure (= Caprin-, Decansäure)
Homocapsaicin I (HC I)	9-Methyl-6-decensäure
Homocapsaicin II (HC II)	8-Methyl-6-decensäure
Homodihydrocapsaicin I (HDHC I)	9-Methyldecansäure
Homodihydrocapsaicin II (HDHC II)	8-Methyldecansäure

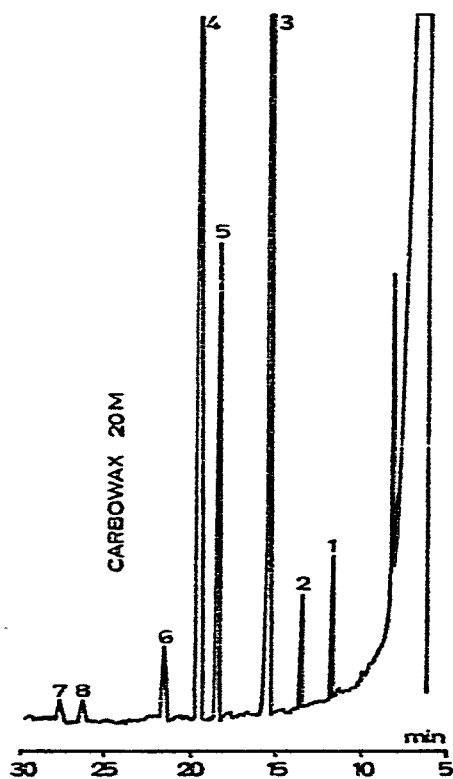
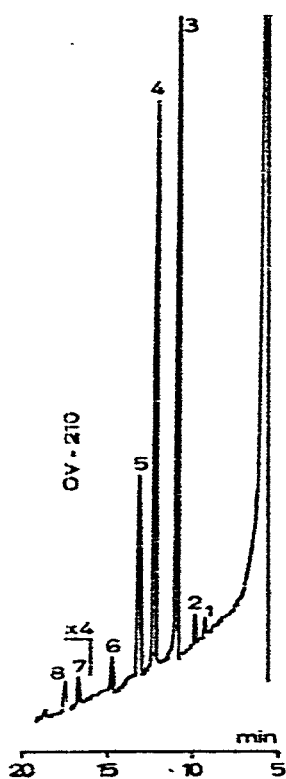


Fig. 1. GLC von Carbonsäuremethylestern aus Capsaicinoiden eines mit NSVA verfälschten Capsicum-Extraktes: Glaskapillarsäule OV-210, Länge, 25 m; Temperatur; Injektor/Detektor 150°, Ofen 120°; Trägergas, Stickstoff 0.65 ml/min; Split 1:150; die Peaks entsprechen folgenden Capsaicinoiden: 1 = CSVA, 2 = NDHC, 3 = NSVA, 4 = C, 5 = DHC, 6 = DSVA, 7 = HC I + II, 8 = HDHC I + II (Abkürzungen Tabelle I).

Fig. 2. GLC von Carbonsäuremethylestern aus Capsaicinoiden eines mit NSVA verfälschten Capsicum-Extraktes: Glaskapillarsäule Carbowax 20M, Länge, 25 m; Temperatur, Injektor/Detektor 150°, Ofen 120°; Trägergas, Stickstoff 0.65 ml/min; Split 1:150; Zuordnung der Peaks vgl. Fig. 1.

D) konnten in Form ihrer Methylester sowohl an OV-210 (Fig. 1) als auch an Carbowax 20M (Fig. 2) Glaskapillarsäulen gaschromatographisch getrennt werden. Unterschiede ergaben sich hinsichtlich der Elutionsfolge und der Analysendauer: Während an Carbowax 20M der Methylester der 8-Methyl-6-nonensäure mit längerer Retentionszeit als die entsprechende gesättigte Verbindung registriert wurde, traten die Verbindungen auf der Silikonphase OV-210 in umgekehrter Reihenfolge auf; gleiches galt für die Homocapsaicin bzw. Homodihydrocapsaicin zuzuordnenden Methylester, deren isomere Formen jeweils gemeinsam erfasst wurden.

Eichung

Um die allgemeine Anwendbarkeit des Verfahrens zu gewährleisten, musste die Bestimmung der Korrekturfaktoren nach einer Näherungsmethode erfolgen, da die verzweigten Carbonsäuren weder einfach synthetisch zugänglich noch im Handel erhältlich waren. Nachdem diese Verbindungen jeweils homologe Reihen darstellen, lag es nahe, über die Faktoren der geradkettigen gesättigten Säuren auf die Korrekturfaktoren der verzweigten zu schliessen. Wir stellten daher zunächst in einer Analysenserie mit vier Eichgemischen die Ansprechempfindlichkeit für die Methylester von Capryl-, Nonyl- und Decylsäure fest. Durch Normierung gegen Nonylsäuremethylester (Faktor = 1.000) ermittelten wir für Caprylsäuremethylester einen Faktor von 1,120 und Decylsäuremethylester einen Wert von 0.844. Zur Erstellung der Näherungswerte für die verzweigten Carbonsäuremethylester schienen grundsätzlich zwei Wege gangbar: Wegen der nahezu ausschliesslichen Kohlenstoffempfindlichkeit des Flammenionisationsdetektors konnte angenommen werden, dass Carbonsäuremethylestern gleicher C-Anzahl gleiche Korrekturfaktoren zugeordnet werden sollten, weil Unterschiede im Sättigungsgrad einen nur geringen Einfluss ausüben¹². Diese Annahme war jedoch nur unter der Voraussetzung einer äusserst geringen Beeinflussung der Faktoren durch den technischen Aufbau des Gaschromatographen zulässig. Da sich gerade bei Kapillarsystemen durch unterschiedliche Verdampfungsgeschwindigkeiten der einzelnen Verbindungen Divergenzen der Splitverhältnisse nicht vollständig ausschliessen lassen, wurde versucht, die Faktoren in Abhängigkeit von den Retentionszeiten zu erstellen. Es ergab sich bei Gegenüberstellung der logarithmischen Werte der Retentionszeiten von Capryl-, Nonyl- und Decylsäuremethylester mit den entsprechenden experimentell ermittelten Korrekturfaktoren eine Gerade, welche die gewünschte Interpolation zuließ (Fig. 3). Die Richtigkeit dieser Vorgangsweise konnte bei Analysen von Capsaicinoidgemischen bekannter Zusammensetzung bestätigt werden.

Probenaufbereitung

Da die von Nelson¹³ bzw. Kosuge und Inagaki¹⁴ vorgeschlagenen Arbeitsbedingungen nur für präparative Zwecke ausgelegt waren, galt es zunächst, Reaktionsbedingungen zu ermitteln, welche eine quantitative Spaltung der Amidbindung erlaubten. Die Ausführung der Reaktion im Einschlussrohr erschien für Serienanalysen zu umständlich, weshalb wir die Verseifung der Capsaicinoide in einem Autoklaven (140°) vornahmen; die Reaktionsmischung wurde jeweils in 3 ml fassende Reacti-Vials eingebracht. Bei Variation der Reaktionszeit (1, 2, 3 und 3.5 h) und Laugekonzentration (10, 15, 20 und 25%) ergab sich, dass mit 25% Natronlauge nach 3 h die Abspaltung des Vanillylamin-Restes vollständig ist.

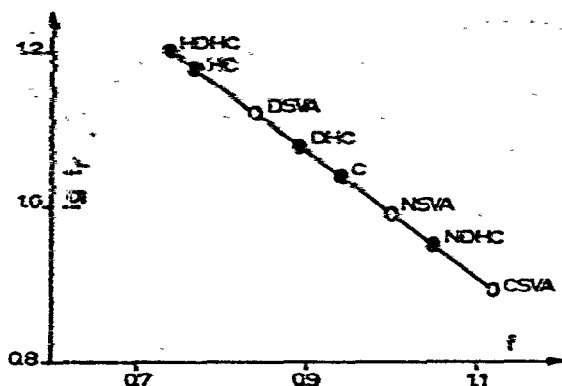


Fig. 3. Nährungsweise Ermittlung von Korrekturfaktoren (f) in Abhängigkeit von den logarithmischen Werten der Retentionszeiten ($\lg t_r$); \circ = experimentell ermittelte Werte, \bullet = berechnete Werte; Abkürzungen Tabelle I.

Im nächsten Arbeitsgang stellten wir bei direkter Verseifung von Capsicum-Extrakten extrem hohe Capryl- bzw. Decylsäureanteile (bis 45 bzw. 40%) fest, welche keinesfalls mit der natürlichen Capsaicinoidverteilung korrelierten¹⁵; eine Vorreinigung war daher unumgänglich. Wir griffen dazu auf das bewährte¹⁶, später modifizierte⁹ TLC-Verfahren zurück. Die Abtrennung der in Capsicum-Pflastern zusätzlich vorhandenen Begleitstoffe erfolgte, wie früher vorgeschlagen⁹, durch Kombination von Säulenchromatographie und TLC. Die Analyse der Scharfstoffzusammensetzung in Capsicum-Früchten und -Zubereitungen konnte daher nach Fig. 4 durchgeführt werden.

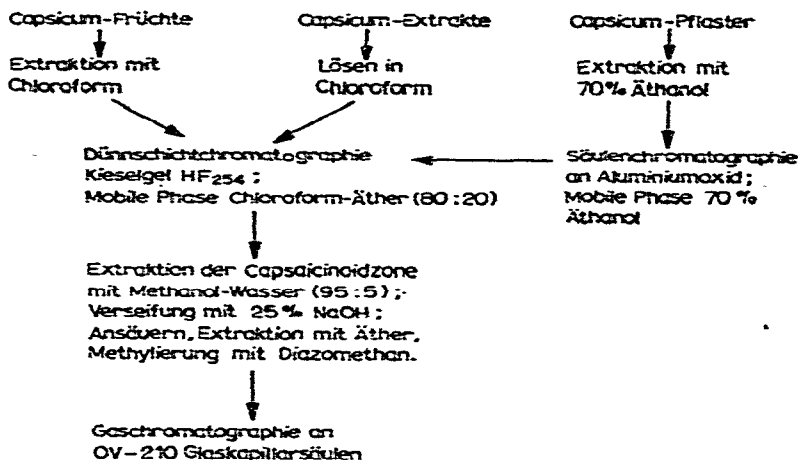


Fig. 4. Analyse von Capsicum-Früchten, -Extrakten und -Pflastern: Schema der Probevorbereitung.

Reproduzierbarkeit und Genauigkeit

Das vorgeschlagene Verfahren weist, wie Fig. 4 zeigt, eine Reihe von Analysenschritten auf, die auf den ersten Blick einen Substanzverlust befürchten lassen.

Da jedoch nur eine Relativbestimmung der Capsaicinoide vorgenommen wird, ist eine solche Gefahr nur durch Manipulationen gegeben, welche die tatsächliche Zusammensetzung ändern. Eine derartige Beeinflussung des Analysenergebnisses kann weder durch die TLC noch durch die Säulenchromatographie auftreten^{8,9}, weshalb wir uns darauf beschränkten, die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit mittels eines geeigneten Testgemisches bekannten Capsaicinoidgehaltes zu überprüfen. Wir verwendeten dazu Dihydrocapsaicin und das in der Seitenkette ungesättigte Capsaicin, das unter den gegebenen Arbeitsbedingungen (z.B. Verseifung) im Vergleich zur gesättigten Verbindung durch Zersetzung bedingte Verluste am deutlichsten aufzeigen sollte.

Ein Gemisch von 75 Gew. % Capsaicin und 25 Gew. % Dihydrocapsaicin (DHC) wurde daher viermal getrennt aufgearbeitet und gaschromatographisch gemessen. Für Capsaicin fanden wir 75.46%, 72.59%, 75.36% und 75.00% (Mittelwert = 74.60%); die entsprechenden DHC-Werte waren 24.54%, 27.41%, 24.63% und 25.00% (Mittelwert = 25.40%). Die absolute Standardabweichung (s_x) beträgt somit $\pm 1.358\%$, woraus sich für Capsaicin eine relative Standardabweichung von $\pm 1.82\%$ und für DHC von $\pm 5.35\%$ ergibt. Die relative Standardabweichung beträgt daher für Hauptkomponenten des Capsaicinoidgemisches im Mittel $\pm 3.6\%$. Weiters stimmen die gefundenen Werte gut mit der vorgegebenen Zusammensetzung überein, womit eine zur Bestimmung biologischen Materials ausreichende Präzision gewährleistet ist.

Anwendungsbeispiele

Die Ergebnisse der Untersuchungen von Früchten typischer Exemplare kultivierter Capsicum-Sippen (Tabelle II) zeigten, dass sich auch mit der neuen Analyse-methode ein NSVA-Gehalt unter der bereits früher gefundenen 3%-Grenze ergibt⁹. Daneben liess das Verfahren nunmehr auch die Bestimmung sehr kleiner Anteile von DSVA, Homocapsaicin und Homodihydrocapsaicin zu, was vor allem für die Beantwortung chemotaxonomischer Fragen Bedeutung besitzt.

TABELLE II

CAPSAICINOIDZUSAMMENSETZUNG IN FRÜCHTEN KULTIVIERTER CAPSICUM-SIPPEN

1 und 2 = *Capsicum annum* L. var. *annuum*, 3 und 4 = *Capsicum baccatum* var. *pendulum* (Willd.) Eshbaugh, 5 und 6 = *Capsicum frutescens* L.-*Capsicum chinense* Jacq.-Komplex¹⁵, 7 und 8 = *Capsicum pubescens* Ruiz et Pav. Die Abkürzungen der Capsaicinoide sind Tabelle I zu entnehmen.

Probe Nr.	% - Anteil am Capsaicinoidgemisch							
	CSVA	NDHC	NSVA	C	DHC	DSVA	HCI + II	HDHCI + II
1	0.63	13.96	0.67	49.66	34.52	0.55	—	—
2	0.09	8.35	1.80	44.63	36.02	4.17	—	4.94
3	—	3.45	1.29	64.86	29.47	0.93	—	—
4	—	3.75	1.24	37.35	54.64	1.57	—	1.45
5	—	0.55	0.35	66.97	28.73	0.66	2.32	0.42
6	0.54	6.04	1.06	61.66	24.75	1.44	2.73	1.79
7	—	3.47	1.23	36.57	45.97	0.68	—	12.08
8	0.42	8.42	1.78	29.78	46.62	8.61	—	4.38

Im Vergleich zu der in Capsicum-Früchten nachgewiesenen Scharfstoffverteilung, stellen wir in manchen handelsüblichen Capsicum-Extrakten (Tabelle III, Fig. 2) und -Pflastern (Tabelle IV) extrem hohe NSVA-Konzentrationen fest, wobei es sich nur um Zumengungen der synthetisch hergestellten Verbindung handeln konnte. Die neue Analysenmethode eignet sich somit sehr gut zum Nachweis solcher Verfälschungen und gibt auf Grund der erhöhten Trennkapazität einen verbesserten Einblick in die Scharfstoffverteilung in Capsicum-Früchten und -Zubereitungen.

TABELLE III

CAPSAICINOIDZUSAMMENSETZUNG IN HANDELSÜBLICHEN CAPSICUM-EXTRAKTEN

Die Abkürzungen der Capsaicinoide sind Tabelle I zu entnehmen. Die Proben sind identisch mit den bereits früher mittels GC an gepackten Säulen untersuchten⁹; bei Berücksichtigung der nun differenzierteren Auswertung stimmen die Werte gut überein.

Extrakt Nr.	% - Anteil am Capsaicinoidgemisch							
	CSVA	NDHC	NSVA	C	DHC	DSVA	HCI + II	HDHCI + II
1	0.67	2.04	36.26	42.95	16.73	1.35	—	—
2	0.68	1.47	53.32	30.97	11.09	1.89	0.29	0.29
3	0.19	1.44	21.98	55.05	18.64	1.45	0.94	0.32
4	—	3.26	1.86	49.62	42.29	2.97	—	—
5	0.30	1.59	1.57	67.08	24.91	2.15	1.85	0.55

TABELLE IV

CAPSAICINOIDZUSAMMENSETZUNG IN HANDELSÜBLICHEN CAPSICUM-PFLASTERN

Die Abkürzungen der Capsaicinoide sind Tabelle I zu entnehmen.

Probe Nr.	% - Anteil am Capsaicinoidgemisch							
	CSVA	NDHC	NSVA	C	DHC	DSVA	HCI + II	HDHCI + II
1	0.12	4.46	11.50	60.34	21.52	0.99	0.84	0.24
2	—	3.44	6.88	59.42	27.77	1.40	0.77	0.31
3	0.14	4.29	0.96	68.88	24.75	0.55	0.05	0.38
4	—	5.08	5.71	59.65	27.53	1.18	0.65	0.20
5	—	3.24	4.78	41.21	48.55	2.22	—	—
6	1.07	3.73	4.41	61.82	26.16	2.81	—	—
7	1.58	3.64	28.95	48.56	16.49	0.78	—	—
8	—	—	10.16	60.62	25.69	3.53	—	—

ZUSAMMENFASSUNG

Ein neues, apparativ einfaches Verfahren ermöglicht die Erfassung der Zusammensetzung von Capsaicinoidgemischen in Capsicum-Früchten, -Extrakten und -Pflastern. Nach chromatographischer Vorreinigung wird durch Verseifung unter Druck der Vanillylamin-Rest der Scharfstoffe abgespaltet, die gebildeten Carbonsäuren werden als Methylester an OV-210 Glaskapillarsäulen gaschromatographisch getrennt; das Verhältnis der Carbonsäuremethylester entspricht der Zusammensetzung des Capsaicinoidgemisches.

Mit einer absoluten Standardabweichung von $\pm 1.358\%$ können neben den Hauptkomponenten Capsaicin und Dihydrocapsaicin nunmehr auch kleine Anteile von Caprylsäurevanillylamid, Nordihydrocapsaicin, Nonylsäurevanillylamid, Decylsäurevanillylamid, Homocapsaicin und Homodihydrocapsaicin bestimmt werden, wobei vor allem der Quantifizierung von Nonylsäurevanillylamid, welches verschiedentlich Capsicum-Zubereitungen zur Erhöhung des Scharfwertes beigemischt wird, grosse Bedeutung zukommt.

LITERATUR

- 1 J. Jurenitsch, M. David, F. Heresch und W. Kubelka, *Planta Med.*, 36 (1979) 61.
- 2 K.-R. Lee, T. Suzuki, M. Kobashi, K. Hasegawa und K. Iwai, *J. Chromatogr.*, 123 (1976) 119.
- 3 K. Iwai, T. Suzuki, H. Fujiwake und S. Oka, *J. Chromatogr.*, 172 (1979) 303.
- 4 O. Sticher, F. Soldati und R. K. Joshi, *J. Chromatogr.*, 166 (1978) 221.
- 5 J. Jurenitsch, E. Bingler, H. Becker und W. Kubelka, *Planta Med.*, 36 (1979) 54.
- 6 F. Heresch und J. Jurenitsch, *Chromatographia*, 12 (1979) 647.
- 7 J. Jurenitsch und W. Kubelka, *Planta Med.*, 33 (1978) 285.
- 8 J. Jurenitsch, W. Kubelka und K. Jentzsch, *Sci. Pharm.*, 46 (1978) 307.
- 9 J. Jurenitsch, *Sci. Pharm.*, 47 (1979) 31.
- 10 S. Kosuge und M. Furuta, *Agr. Biol. Chem.*, 34 (1970) 248.
- 11 T. J. de Boer und H. J. Backer, *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, 73 (1954) 229.
- 12 R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase IV*, Hochschultaschenbuch Nr. 472/472a, Bibliographisches Institut, Mannheim-Zürich, 2. Aufl., 1969.
- 13 E. K. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 41 (1919) 1115.
- 14 S. Kosuge und Y. Inagaki, *Nippon Nōgei-Kagaku Kaishi*, 32 (1958) 578; *Chem. Abstr.*, 54 (1960) 12404c.
- 15 J. Jurenitsch, W. Kubelka und K. Jentzsch, *Planta Med.*, 35 (1979) 174.
- 16 K. Jentzsch, W. Kubelka und H. Pock, *Sci. Pharm.*, 37 (1969) 153.