

Isolierung von Dihydrocapsaicin und Homodihydrocapsaicin aus Capsicum-Früchten*

(Kurze Mitteilung)

Von

K. Jentzsch, H. Poek, W. Kubelka

Pharmakognostisches Institut der Universität Wien

und

O. Saiko

Organisch-chemisches Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 10. Januar 1968)

Für die Ausarbeitung eines photometrischen Verfahrens zur Bestimmung des Capsaicingehaltes von Fructus Capsici und daraus hergestellten galenischen Zubereitungen benötigten wir reines Capsaicin als Bezugssubstanz. Durch Säulenchromatographie geeigneter capsaicinreicher Extrakte aus Chillies an Al_2O_3 oder Kieselgel erhielten wir ein einheitlich erscheinendes Produkt mit dem Schmelzpunkt des Capsaicins¹, das sich jedoch bei der Dünnschichtchromatographie unter bestimmten Bedingungen als Gemisch erwies.

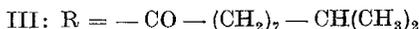
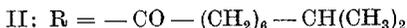
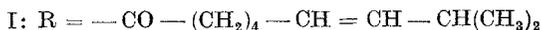
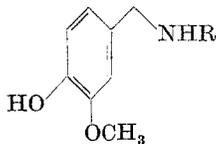
Im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen zeigte sich, daß die Früchte von Capsicumarten und daraus in üblicher Weise gewonnenes „Capsaicin“ neben Capsaicin (I) auch Dihydrocapsaicin (II) enthalten. Das natürliche Vorkommen von II ist erstmals 1958 in japanischem

* Herrn Prof. Dr. L. Schmid zum 70. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

¹ E. Späth und S. F. Darling, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 737 (1930); L. Crombie, S. H. Dandegaonker und K. B. Simpson, J. Chem. Soc. **1955**, 1025.

Paprika festgestellt worden²; später haben *Friedrich* und *Rangoonwala*³ über die Isolierung einer mit Capsaicin nicht identischen Substanz aus Früchten von *Capsicum annuum* L. berichtet, in der sie II vermuteten. Wir können diese Befunde nunmehr bestätigen: bei der Dünnschichtchromatographie an Polyamid („Woelm“) mit 0,2*n*-wäßr. NaOH als Laufmittel ist II neben I nachweisbar (Sprühreagens: 0,1proz. methanol. Lösung von Dichlorchinonchlorimid; *R_f*-Werte: I: 0,43, II: 0,29). Durch Chromatographie vorgereinigter Auszüge aus Chillies (vermutlich süd-amerikanischer Herkunft) an Polyamidsäulen („Woelm“, 0,2*n*-wäßr. NaOH) konnten wir die Substanz präparativ isolieren. II schmilzt bei 64,5°; das IR-Spektrum ist mit dem von I identisch bis auf die für 1,2-*trans*-disubstituierte Alkene charakteristische Bande bei 970 cm⁻¹. Im NMR-Spektrum* fehlen die Signale der olefinischen Protonen (Multipllett mit Schwerpunkt bei $\delta = 5,34$); die Massenspektren** von I und II zeigen das zu erwartende Fragmentierungsverhalten und Molekülspitzen bei *m/e* = 305 bzw. *m/e* = 307. Katalytische Hydrierung von I an Pd-Mohr gibt II, wie durch Dünnschichtchromatographie, IR- und NMR-Spektren nachgewiesen werden konnte. In den von uns bisher untersuchten Früchten von *C. annuum* L., *C. frutescens* L., *C. baccatum* L. und *C. minimum* Roxb. kommen I und II etwa im Verhältnis 2 : 1 vor.

Wir haben ferner aus Chillies in sehr geringer Menge eine weitere phenolische Substanz (III) isoliert, die bei der Dünnschichtchromatographie im genannten System einen *R_f*-Wert von 0,14 aufweist und bei 55° schmilzt. Auf Grund ihres IR-Spektrums mußte sie eine II äußerst ähnliche Struktur besitzen, die durch Massenspektrum, Präzisionsmassenbestimmung (*m/e* gef. 321,230, ber. für C₂₉H₃₁NO₃: 321,230) und NMR-Spektrum als die eines Homodihydrocapsaicins festgelegt werden konnte.



* Für die Aufnahme der 60-MHz-NMR-Spektren der Substanzen I und II sind wir Frau Dr. *I. Schuster*, Wien, sehr zu Dank verpflichtet.

** Herrn Doz. Dr. *H. Budzikiewicz*, Braunschweig, möchten wir auch an dieser Stelle für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren und der 100-MHz-NMR-Spektren der Substanzen II und III herzlichst danken.

² *S. Kosuge*, *Y. Inagaki* und *K. Uehara*, *Nippon Nogeikagaku Kaishi* **32**, 578 (1958); *Chem. Abstr.* **54**, 12404e (1960); *S. Kosuge*, *Y. Inagaki* und *H. Okumura*, *Nippon Nogeikagaku Kaishi* **35**, 923 (1961); *Chem. Abstr.* **60**, 9827g (1964); *Chem. Zbl.* **136**, 665 (1965).

³ *H. Friedrich* und *R. Rangoonwala*, *Naturwiss.* **52**, 514 (1965).

Das Massenspektrum unseres Präparates I zeigte das Vorliegen sehr kleiner Mengen einer Begleitsubstanz (IV) mit der Massenzahl 293 an; es könnte sich dabei um Nordihydrocapsaicin handeln. Auf dem Dünnschichtchromatogramm wird IV von I verdeckt, erst nach katalytischer Hydrierung (I \rightarrow II) wird der Fleck von IV (R_f 0,43) sichtbar. Schließlich gab das Massenspektrum des von uns isolierten II einen Hinweis auf die Existenz einer weiteren Komponente (V, $m/e = 319$). Nach der Hydrierung ließ sich dünn-schichtchromatographisch III nachweisen; demnach dürfte V die Struktur eines Homocapsaicins besitzen.