

178. Heinrich Rheinboldt: Über den Pfeffer-Geschmack des Piperins.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 22. März 1923.)

Über die Ursache des Geschmacks der indischen Pfefferarten (Piperaceen) stehen sich zwei verschiedene Ansichten gegenüber. Während die einen Forscher¹⁾ das Piperin, welches sich bis zu 10% in diesen Pfefferarten findet, für den Geschmacksträger halten, machen andere²⁾ für den Pfeffer-Geschmack das Chavicin verantwortlich. Das Chavicin ist das Piperidid der mit der Piperinsäure isomeren Chavicinsäure und findet sich in geringerer Menge als ein Öl von scharfem Pfeffer-Geschmack in den das Piperin begleitenden »Pfefferharzen«. Für das Piperin spricht die Angabe von Scholtz³⁾, daß verschiedene durch Totalsynthese aufgebaute Homologe des Piperins den »scharfen, pfefferartigen Geschmack des Piperins« besitzen. Für das Chavicin als hauptsächlichsten Geschmacksträger spricht andererseits die Tatsache, daß reine Piperin-Kristalle beim Zerbeißen nur einen schwachen Pfeffer-Geschmack hervorrufen. Dieser tritt aber in alkoholischen Piperin-Lösungen stark hervor⁴⁾. Ott und Zimmermann⁵⁾ vertreten jedoch in einer neueren Arbeit die Ansicht, daß auch der in alkoholischer Lösung wahrnehmbare scharfe Geschmack des Piperins nicht diesem selbst, sondern den schwer bis auf die letzten Spuren zu entfernenden Anteilen des Pfefferharzes zuzuschreiben ist, so daß reines Piperin auch in Lösung geschmacklos sein müßte.

Auf Grund dieser Anschauung schien es uns erforderlich, die Reinigung des Piperins auf anderem Wege als durch Umkristallisieren zu versuchen. Wir wählten hierzu die Molekülverbindung des Piperins mit Zinntetrabromid — 2 Piperin, SnBr_4 —, die von P. Pfeiffer⁶⁾ dargestellt worden war. Dabei zeigte sich, daß aus der Molekülverbindung zurückgewonnenes Piperin beim Zerbeißen der Kristalle nur einen schwachen Pfeffer-Geschmack besitzt, der beim längeren Verweilen auf der Zunge aber deutlich wahrnehmbar ist. Die alkohol. Lösung auch des mehrmals über die Molekülverbindung gereinigten Piperins schmeckt dagegen außerordentlich scharf und stechend. Ebenso schmeckt die Molekülverbindung selbst stark pfefferartig, und besonders prägnant tritt der Pfeffer-Geschmack hervor in dem Gemisch aus Zinnoxyd und Piperin, das man durch Zersetzen der Molekülverbindung mit Ammoniak erhält. Dieses Gemisch enthält das Piperin in äußerst feiner Verteilung und schmeckt sowohl feucht wie nach dem Trocknen stark und charakteristisch nach Pfeffer. Wir teilen diese schon länger zurückliegende Beobachtung hiermit, da sie in Übereinstimmung steht mit der soeben erschienenen Untersuchung von Staudinger und Schneider⁷⁾, wonach reines, in Mehl fein verteiltes Piperin den charakteristischen Pfeffer-Geschmack aufweist.

¹⁾ Bereits der Entdecker des Piperins Oerstaedt, vergl. A. ch. [2] 16, 338 [1821].

²⁾ . Pelletier, A. ch. [2] 16, 344 [1821]; R. Buchheim, A. Pth. 5, 455 1876]; E. Ott und F. Eichler, B. 55, 2653 [1922].

³⁾ M. Scholtz, B. 28, 1196 [1895].

⁴⁾ vergl. Flückigers Pharmakognosie des Pflanzenreichs, III. Aufl., 914 [1891].

⁵⁾ E. Ott und K. Zimmermann, A. 425, 321 [1921].

⁶⁾ P. Pfeiffer, A. 383, 107 [1911].

⁷⁾ H. Staudinger und H. Schneider, B. 56, 700 [1923].

Das Piperin ist daher als der wesentlichste, physiologisch wirksame Bestandteil der indischen Pfefferarten anzusehen; das Auftreten des Pfeffer-Geschmacks ist abhängig von der Verteilungsform des Piperins und seiner Verteilung in gewissen kolloiden Medien⁸).

5 g Piperin (von Dr. Th. Schuchardt, G. m. b. H., Görlitz) wurden in 15 ccm heißem absol. Benzol gelöst und unter Schütteln und Abkühlen mit 3 g Zinn-tetrabromid ($<1/2$ Mol.) in 5 ccm absol. Benzol versetzt. Bei dieser Arbeitsweise erhält man die Molekülverbindung sofort in Form eines feinen, kanariengelben, kristallinen Niederschlags. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit absol. Benzol und Äther gründlich gewaschen und getrocknet. Die Additionsverbindung besitzt ausgesprochenen Pfeffer-Geschmack. Darauf wurde die Molekülverbindung durch Erhitzen mit 10-proz. Ammoniak zerlegt. Das abfiltrierte, mit Wasser gründlich gewaschene Gel schmeckt scharf nach Pfeffer; auch nach dem Trocknen bei 100° bleibt der starke Pfeffer-Geschmack erhalten. Dieses staubfeine Pulver reizt die Schleimhäute (auch die Augen) außerordentlich stark. Nunmehr wurde das getrocknete Pulver mit siedendem Alkohol ausgezogen. Während die alkohol. Lösung außerordentlich stechend schmeckt, besitzen die daraus erhaltenen Piperin-Kristalle nur geringen Pfeffer-Geschmack. Diese Reinigungsoperation wurde 5-mal wiederholt; die physiologische Wirkung der einzelnen Präparate war stets die gleiche. Der Pfeffer-Geschmack läßt sich also nicht entfernen, woraus zu schließen ist, daß dieser dem Piperin selbst eigenmäßig ist und in Verdünnung mit gewissen Medien in charakteristischer Weise hervortritt.

**179. D. Vorländer und Ernst Wolferts:
Über Hydrochloride der *p*-Amino-azoverbindungen.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 27. März 1923.)

In mehreren älteren Abhandlungen über Amino- und Ammonium-azo-verbindungen¹⁾ wurde zu beweisen versucht, daß die Färbungen mit Säuren durch den molekularen Additionsvorgang hervorgerufen werden und nicht durch die »Salzbildung«. Die Ammonium-Ionen können nicht Träger der Farbe sein, weil die quartären Azoammonium-Ionen kaum die Farbe der Stammsubstanz, des Azobenzols, haben.

Anderungen in der Struktur, besonders der Übergang in Chinon-Formen sind experimentell schwieriger zu fassen. Die folgenden Versuche haben wir begonnen, um in dem Hydrochlorid des *p*-Dimethylamino-azobenzols der chinoiden Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot N: C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot Cl$ entsprechend das vermeintliche NH durch Nitrosierung oder Acylierung nachzuweisen. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß das Hydrochlorid, welches man aus einer Lösung von Dimethylamino-azobenzol in Acetylchlorid oder Benzoylchlorid gewinnt — Acetylchlorid gibt auch ohne Chlorwasserstoff-Zusatz ein Hydrochlorid — verschieden ist von dem gewöhnlichen, aus wäßriger Salzsäure krystallisierten Hydrochlorid. Doch ergab sich, daß diese Verschiedenheit

⁸ Über Molekülverbindungen des Chavincs liegen keine Angaben vor. Diese könnten vielleicht für die Reindarstellung des Chavincs aus dem Pfefferharz von Bedeutung sein.

¹ B. 36, 1486 [1903]; Z. Ang. 1903, 840; B. 37, 1648 [1904]; A. 345, 303 [1905]; Ch. Z. 1907, 922. Zu ähnlichen Resultaten gelangten viel später auch Baly und Hampson, C. 1914, I 1870, 1915, I 1059.